

# Aluminiumchlorid katalysierter Organosolv-Aufschluss von Lignocellulosen

Ein Verfahren zur stofflichen Nutzung von Biomasse



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

kumulative Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Martin Schwiderski

aus Dermbach (Rhön)

Referent:  
Korreferent:  
Tag der Einreichung:  
Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Herbert Vogel  
Prof. Dr. Andrea Kruse  
05.08.2016  
24.10.2016

Darmstadt 2017

D 17

---

*Für meine Frau*

*Gölben*



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Katalysatorforschung und -Technologie am Karlsruher Institut für Technologie unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Andrea Kruse in Zusammenarbeit mit dem Ernst-Berl-Institut der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Vogel in der Zeit von März 2012 bis Februar 2015 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

- [I] M. Schwiderski und A. Kruse, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2015**, 402, 64 - 70.
- [II] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl und D. Dockendorf, *Green Chem.*, **2014**, 16, 1569 - 1578.
- [III] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl und D. Dockendorf, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 45118 - 45127.
- [IV] M. Schwiderski und A. Kruse, *Chem. Ing. Tech.*, **2015**, 87, 922 - 930.
- [V] M. Schwiderski und A. Kruse, *Biomass Conversion and Biorefinery*, DOI 10.1007/s13399-015-0189-z.

---

## *Danksagung*

Ich möchte mich ganz herzlich bei Frau Prof. Dr. Andrea Kruse bedanken, dass ich in ihrem Arbeitskreis meine Dissertation anfertigen konnte.

Bei Herrn Prof. Dr. Vogel möchte ich mich für die Annahme als Doktorand bedanken.

Bei der Analytikabteilung, insbesondere bei Frau Birgit Rolli, Frau Sonja Habicht, Herrn Armin Lautenbach, sowie Herrn Gilbert Zwick möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung bei Fragen rund um HPLC-, sowie GC-Analysen bedanken.

Für NMR-Messungen standen mir Herr Dr. Klaus Raffelt sowie Herr Dr. Thomas Zevaco zur Seite. Ich möchte mich dafür und die damit verbundenen Diskussionen rund um die Strukturanalyse bei den beiden Herren bedanken.

Für stets anregungsvolle Diskussionen um das Thema Biomassekonversion bedanke ich mich bei Herrn David Steinbach.

---

*„Inmitten der Schwierigkeiten  
liegt die Möglichkeit“*

Albert Einstein

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>2</b>
1.1. Rohstoffwandel im Laufe der Zeit - Von der Biomasse zur Kohle zum Erdöl zurück zur Biomasse .....	2
1.2. Biomasse als Rohstoff für die chemische Industrie - Bioraffineriekonzepte .....	7
1.2.1. „Biokatalytische Umsetzung“ von Kohlenhydraten in Lignocellulosen .....	7
1.2.2. „Chemokatalytische Umsetzung“ von Kohlenhydraten in Lignocellulosen.....	10
1.2.3. Kombination von „biokatalytischer“ und „chemokatalytischer“ Umsetzung.....	14
1.3. Verwendung von Lewis-Säuren zum Aufschluss von Lignocellulosen.....	18
<b>2. Der Aluminiumchlorid katalysierte Organosolv-Aufschluss .....</b>	<b>20</b>
<b>3. Zusammenfassende Übersicht der Publikationen .....</b>	<b>21</b>
<b>4. Kumulativer Teil .....</b>	<b>26</b>
4.1. „Catalytic effect of aluminium chloride on the example of the conversion of sugar model compounds” .....	27
4.2. „Comparison of the influence of a Lewis acid $\text{AlCl}_3$ and a Brønsted acid $\text{HCl}$ on the Organosolv pulping of beech wood" .....	34
4.3. „Kinetics of the $\text{AlCl}_3$ catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood” .....	44
4.4. „Aluminiumchlorid-katalysierter Organosolv-Aufschluss von Buchenholz“ .....	54
4.5. „Process design and economics of an aluminium chloride catalysed Organosolv process“ .....	63
<b>5. Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....</b>	<b>74</b>
<b>6. Literatur .....</b>	<b>78</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

---

- Abbildung 1:** Rohstoffeinsatz in der deutschen chemischen Industrie (2003).<sup>[1]</sup>
- Abbildung 2:** Ausgewählte Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie ausgehend vom Rohstoff Erdöl.
- Abbildung 3:** Chemische Zusammensetzung dreier unterschiedlicher Lignocellulosen bezogen auf den Trockengehalt: ■ C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate; ■ C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate; ■ Klason-Lignin; ■ Andere (z.B. Asche, Fette, Proteine, Zuckersäuren).<sup>[5],[6],[7]</sup>
- Abbildung 4:** Elementarzusammensetzung der Rohstoffe Erdöl, Kohle sowie Biomasse stellvertretend durch Maisstroh.<sup>[8],[9],[10]</sup> ■ Kohlenstoff; ■ Wasserstoff, ■ Sauerstoff, ■ Stickstoff, Schwefel, Asche.
- Abbildung 5:** Mögliche Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie ausgehend vom Rohstoff Lignocellulose.
- Abbildung 6:** Konzept des biochemischen Umsatzes von Lignocellulosen.
- Abbildung 7:** Übersicht über bestehende und potentielle Anwendungen von Furfural.
- Abbildung 8:** Übersicht über Reaktionen von Kohlenhydraten während des chemischen Aufschlusses von Lignocellulosen.
- Abbildung 9:** Konzept einer Kombination aus chemokatalytischer und biokatalytischer Umsetzung von Lignocellulosen.
- Abbildung 10:** Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die säurekatalysierte Hydrolyse von Cellulose und Xylan am Beispiel von Maisstroh (für 3 g Schwefelsäure pro 100 g Maisstroh):  $E_{A,Cel} = 190 \text{ kJ/mol}$ ;  $\ln(k_{0,Cel}/\text{min}^{-1}) = 45$ ;  $E_{A,Xyl} = 172 \text{ kJ/mol}$ ;  $\ln(k_{0,Xyl}/\text{min}^{-1}) = 47$ ;  $E_{A,FU} = 134 \text{ kJ/mol}$ ;  $\ln(k_{0,FU}/\text{min}^{-1}) = 33$ .
- Abbildung 11:** Stoffmengenverläufe der Komponenten Cellulose (durchgezogene Linie), Xylose (gestrichelte Linie) und Furfural (gepunktete Linie) während des schwefelsäurekatalysierten Aufschlusses von Maisstroh bei A 150 °C und B 184 °C. Die Stoffmenge der Cellulose wird als Stoffmenge der monomeren Bausteine Anhydroglucose ausgedrückt. Als kinetisches Modell werden Gln. 5 sowie Gln. 6 benutzt.
- Abbildung 12:** Reaktionsmechanismen der Bildung von Furfural aus Pentosen am Beispiel der Xylose. Der Reaktionsweg A beschreibt den brønstedsauren und der Reaktionsweg B den lewis-sauren Mechanismus. LS = Lewis-säure.
- Abbildung 13:** Vorgehensweise zur Projektierung eines aluminiumchloridkatalysierten Organosolv-Prozesses.
- Abbildung 14:** Reaktionsschema der Umsetzung von Glycolaldehyd zu C<sub>4</sub>- sowie C<sub>6</sub>-Kohlenhydraten.
- Abbildung 15:** Verwendetes Reaktionsnetz zur Bestimmung der maximal erreichbaren Furfuralausbeute.
- Abbildung 16:** Blockdiagramm des simulierten Organosolv-Prozesses. Der Einsatzstoff Buchenholz sowie die Produkte sind fett geschrieben. Der Strom „Feststoff“ besteht hauptsächlich aus Cellulose und Lignin. In dem Strom „Lösung“ sind hauptsächlich Lignin, Furfural, Kohlenhydrate sowie Aluminiumchlorid in einer Mischung aus Methanol und Wasser gelöst.
- Abbildung 17:** Fließbild der Stufe „Furfuralreinigung“. RC: Rektifikationskolonne; HX: Wärmetauscher; DEC: Dekanter.

---

## Tabellenverzeichnis

---

- Tabelle 1:** Vergleich der potentiellen Rohstoffe Erdöl, Kohle sowie Biomasse hinsichtlich ihrer Eigenschaften für die Nutzung in der chemischen Industrie. Die Preise beziehen sich jeweils auf die Trockenmasse (Stand 2014). \*Alle Angaben beziehen sich auf Maisstroh.
- Tabelle 2:** Vergleich des potentiellen Marktvolumens für die stoffliche Nutzung von fermentativ hergestellten Produkten sowie Lävulinsäure.
- Tabelle 3:** Vergleich der Reaktionsbedingungen des chemischen und biochemischen Umsatzes von Lignocellulosen unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

BTX	Benzol, Toluol, Xylol
DALA	$\delta$ - Aminolävulinsäure
DEC	Dekanter
FDCA	2,5 - Furandicarbonsäure
FF-Harze	Furanharze
HMF	5 - Hydroxymethylfurfural
HX	Wärmetauscher
LS	Lewis-Säure
kat.	katalytisch
MTHF	2 - Methyltetrahydrofuran
MSSP	minimum sugar selling price
PEF	Polyethylenfuranoat
PET	Polyethylenterephthalat
PF-Harze	Phenol-Formaldehyd-Harze
PLA	Polymilchsäure
RC	Rektifikationskolonne

---

## Symbolverzeichnis

---

$E_A$	Aktivierungsenergie / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$k_0$	Präexponentieller Faktor / $\text{min}^{-1}$
$m$	Masse / t
$n$	Stoffmenge / mol
$T$	Temperatur / ( $^{\circ}\text{C}$ oder K)
$t$	Zeit / (min oder h)
$\varphi$	Volumenprozent / vol.-%
$\omega$	Massenprozent / wt.-%
jato	Jahrestonnen / (kt/a)



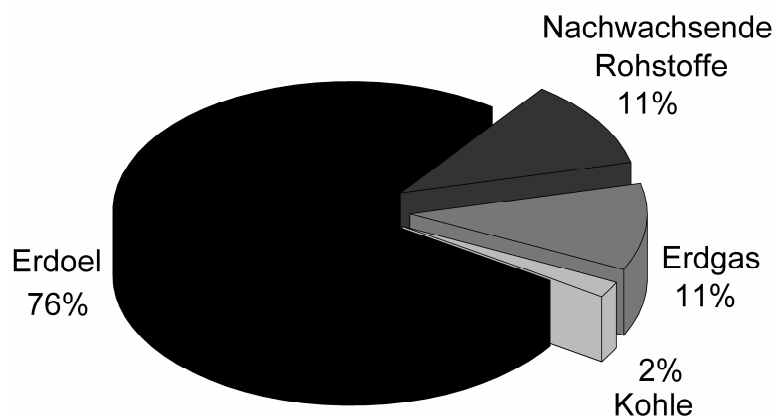
---

## 1. Einleitung

---

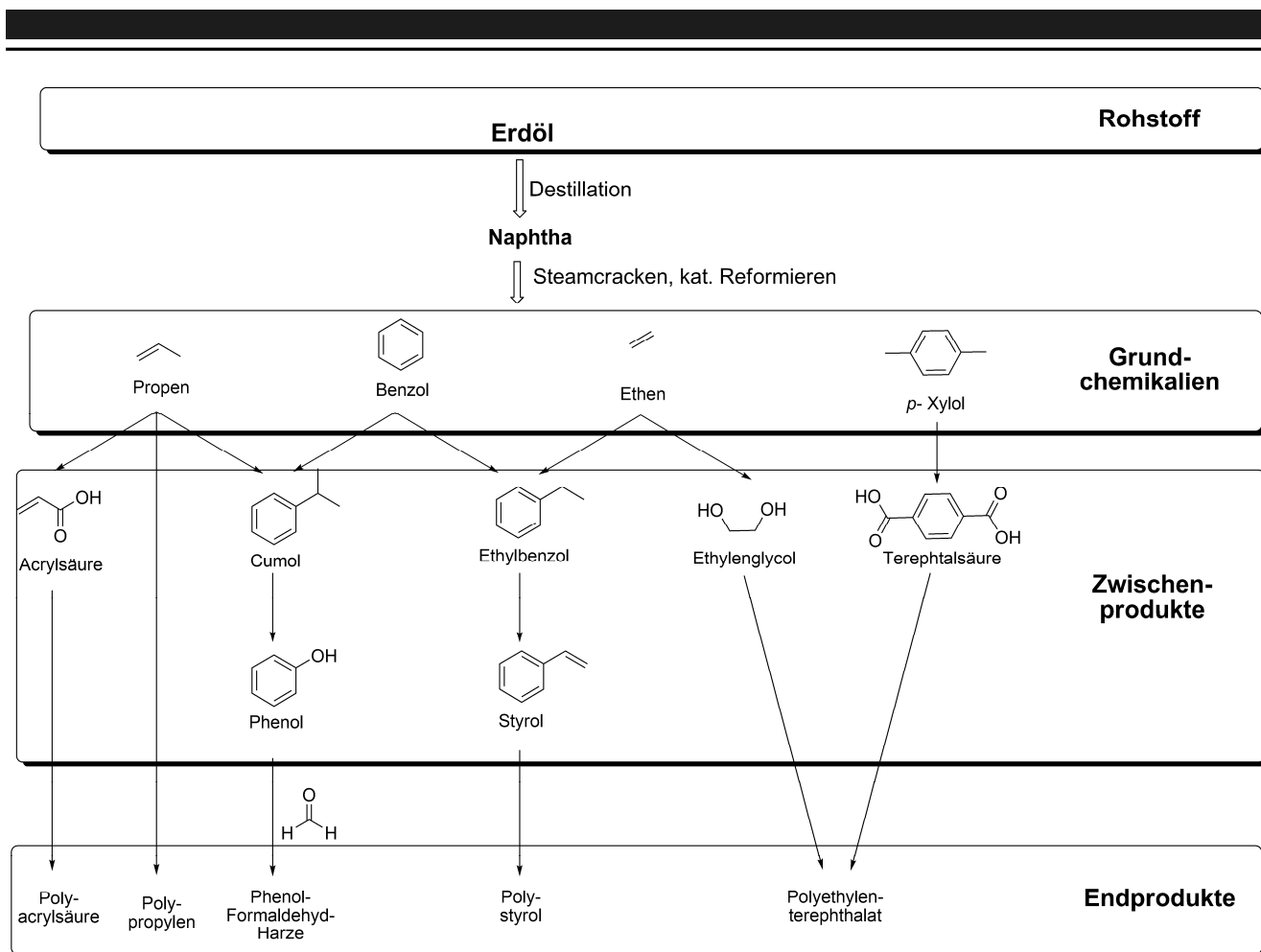
### 1.1. Rohstoffwandel im Laufe der Zeit - Von der Biomasse zur Kohle zum Erdöl zurück zur Biomasse

Für die chemische Industrie sind Erdöl, Erdgas, Kohle sowie Biomasse bedeutende Kohlenstoff-Rohstoffe. Entscheidende Faktoren für den Rohstoffeinsatz sind hierbei Rohstoffpreise, Verfügbarkeit sowie technisch bzw. industriell realisierbare Veredelungsprozesse.<sup>[1]</sup> So stellte die Biomasse bis etwa Mitte des 19. Jahrhunderts den wichtigsten Rohstoff für die chemische Industrie dar. Chemikalien, wie Aceton, Butanol, Ethanol und Methanol wurden großtechnisch durch Fermentation von Zucker oder Stärke bzw. durch Pyrolyse von Holz gewonnen.<sup>[2]</sup> Daneben war eine der Verwendungen von nachwachsenden Rohstoffen die Herstellung von Farbstoffen. Es wurde z.B. aus der Krappwurzel der rote Farbstoff Alizarin gewonnen. Neue Technologien hinsichtlich der stofflichen Nutzung von Kohle eröffneten Mitte des 19. Jahrhunderts auch neue Wege zur Herstellung von Farbstoffen. Ausgehend von Anthracen, Anilin und Phenol, die aus dem Steinkohlenteer gewonnen wurden, konnte nun künstlich Farbstoff synthetisiert werden.<sup>[3]</sup> Dies ermöglichte vor allem höhere Produktionszahlen und somit verdrängte die Kohle zunehmend die Biomasse als Rohstoff. Mit der Gewinnung von Acetylen aus Koks via Reppe-Chemie war die Kohle nun der dominierende Rohstoff.<sup>[4]</sup> Etwa zur Mitte des 20. Jahrhunderts ersetzte schließlich zunehmend das damals preiswerte und leichter als Kohle zu handhabende Erdöl die zu derzeit vorwiegend eingesetzte Kohle. Heutzutage basiert die chemische Industrie überwiegend auf Erdöl (**Abb.1**). Dabei haben sich eine Vielzahl von



**Abb. 1:** Rohstoffeinsatz in der deutschen chemischen Industrie (2003).<sup>[1]</sup>

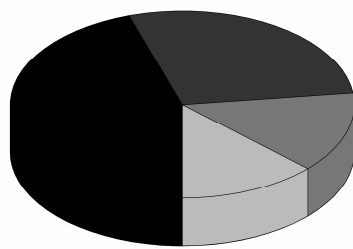
Wertschöpfungsketten etabliert (**Abb. 2**). Aus Naphtha, einer Fraktion der Rohöldestillation, werden durch verschiedene Veredelungsverfahren wie "Steamcracken" oder katalytisches Reformieren einige wenige Grundchemikalien hergestellt. Aus diesen Grundchemikalien werden mehrere



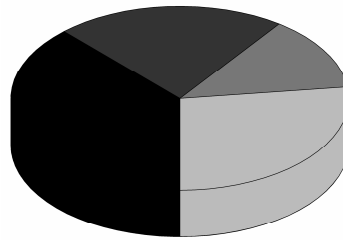
**Abb. 2:** Ausgewählte Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie ausgehend vom Rohstoff Erdöl.

Zwischenprodukte und schließlich eine Vielzahl von Endprodukten produziert. Aufgrund der zeitlich begrenzten Verfügbarkeit sowie der stark schwankenden Preise von Erdöl ist ein erneuter Rohstoffwandel unerlässlich. Bekannte Konversionstechnologien von Kohle und eine größere statische Reichweite machen diesen Rohstoff für die chemische Industrie wieder interessant. Neben der dennoch limitierten zeitlichen Verfügbarkeit von Kohle und der schlechten CO<sub>2</sub>-Bilanz ist ein Ausweichen auf nachwachsende Rohstoffe für die Zukunft zu erwarten.

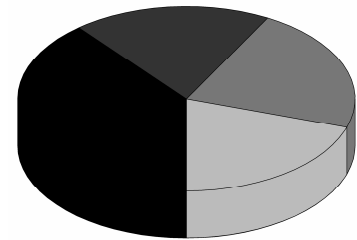
Neben ölreichen sowie proteinreichen Biomassen, die zur Herstellung von Fettsäuren, Glycerin sowie Aminosäuren geeignet sind, besitzen vor allem Lignocellulosen das Potential als Rohstoff für die chemische Industrie. Lignocellulosen bestehen im Wesentlichen aus den drei Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die Cellulose ist ein Polysaccharid, das ausschließlich aus dem Monomer Glucose aufgebaut ist. Die Hemicellulose, ebenfalls ein Polysaccharid, besteht aus einem Gemisch von Monosacchariden. Am häufigsten vertreten sind die C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate Xylose und Arabinose. Andere Bestandteile können C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate sowie Zuckersäuren sein. Der Begriff Holocellulose ist ein Sammelbegriff und umfasst sowohl die Cellulose als auch die Hemicellulose.



Maisspindel



Maisstroh

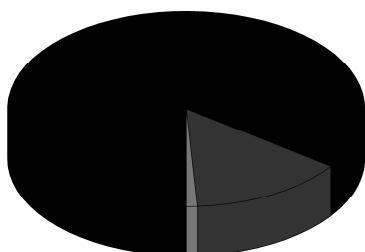


Buchenholz

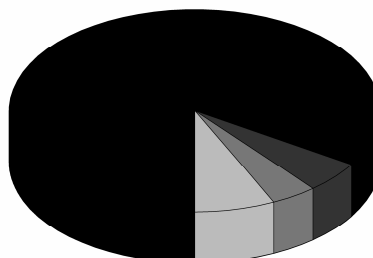
**Abb. 3:** Chemische Zusammensetzung dreier unterschiedlicher Lignocellulosen bezogen auf den Trockengehalt: ■ C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate; ■ C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate; ■ Klason-Lignin; ■ Andere (z.B. Asche, Fette, Proteine, Zuckersäuren).<sup>[5],[6],[7]</sup>

Unabhängig von der Konstitution sowie der Konformation in Holocellulosen sind die Monomere über Etherbindungen (glycosidische Bindungen) miteinander verknüpft. Lignin, ebenfalls ein Biopolymer, unterscheidet sich strukturell von Holocellulosen. Die Grundkörper von Lignin sind Alkylaromaten, die reich an Hydroxygruppen sind. Häufigste Verknüpfungsart sind auch beim Lignin die Etherbindungen, aber auch C-C-Bindungen zwischen aromatischen Bausteinen untereinander sowie zwischen Aromaten und Alkylresten treten auf. In der **Abb. 3** sind die Zusammensetzungen von drei verschiedenen Lignocellulosen dargestellt.<sup>[5],[6],[7]</sup> Aufgrund des hohen Anteils an Kohlenhydraten werden deren Folgeprodukte das größte Potential zugeschrieben, erdölbasierte Chemikalien zu ersetzen.

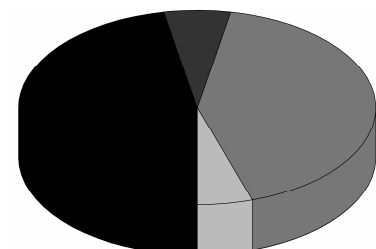
Ausgehend vom Rohstoff Lignocellulose sind neue Produktlinien notwendig, um Grundchemikalien, Zwischen- und Endprodukte herzustellen. Aus der Elementarzusammensetzung des Rohöls geht hervor, dass es überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht und somit unterfunktionalisiert ist (**Abb. 4**).<sup>[8],[9],[10]</sup> Um funktionelle Gruppen zu schaffen wird hier hauptsächlich die Oxidation angewendet. Es wird z.B. das Zwischenprodukt Acrylsäure durch Oxidation von Propen gewonnen. Kohlenhydrate (C<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>) mit einem Sauerstoffanteil von 53 wt.-%



Erdöl

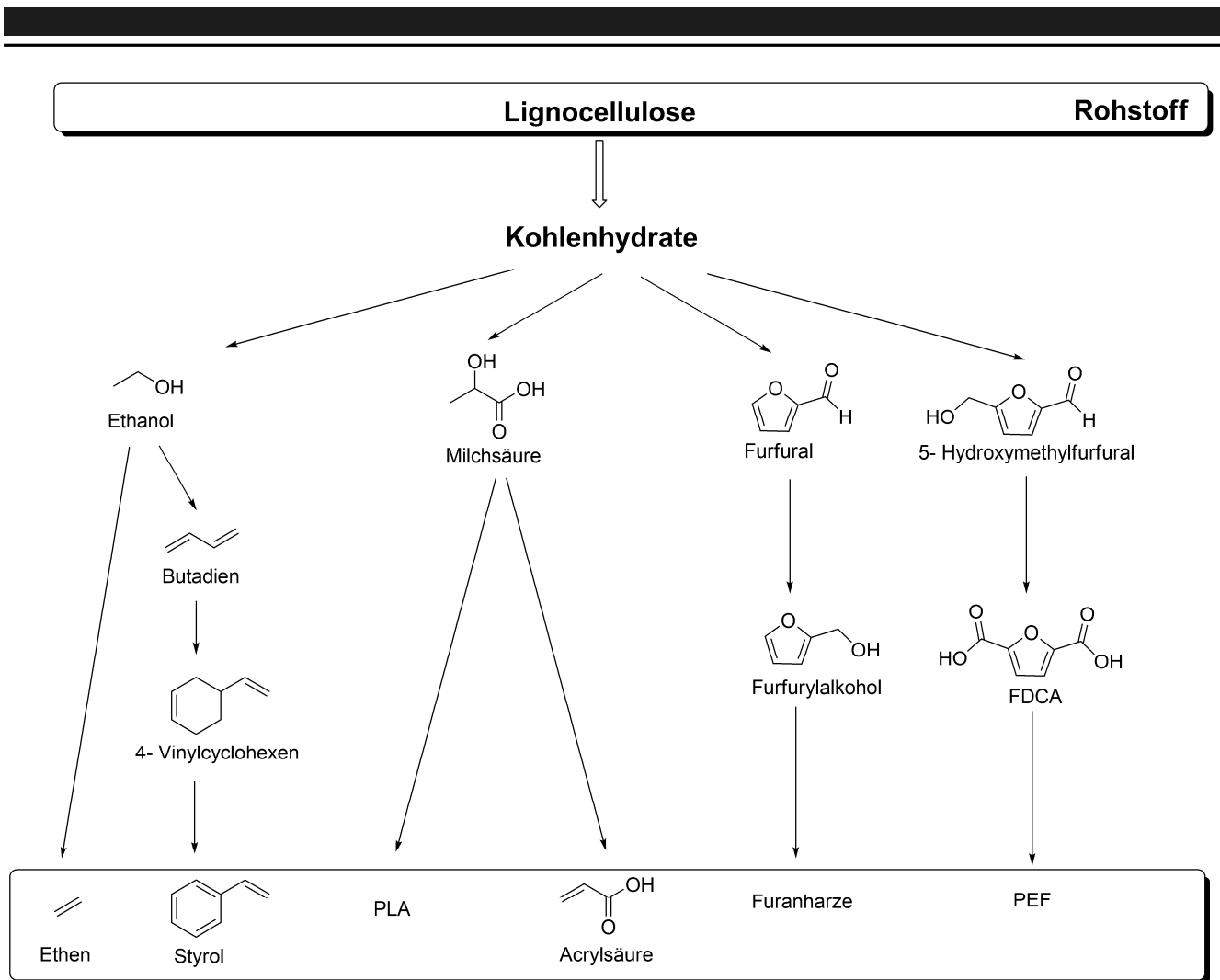


Kohle



Biomasse

**Abb. 4:** Elementarzusammensetzung der Rohstoffe Erdöl, Kohle sowie Biomasse stellvertretend durch Maisstroh.<sup>[8],[9],[10]</sup> ■ Kohlenstoff; ■ Wasserstoff, ■ Sauerstoff, ■ Stickstoff, Schwefel, Asche.



**Abb. 5:** Mögliche Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie ausgehend vom Rohstoff Lignocellulose.

sind überfunktionalisiert. Um den Sauerstoffanteil zu verringern, bestehen die Möglichkeiten der Decarboxylierung sowie der Dehydratisierung. Eine mögliche Synthese von Acrylsäure ausgehend von Kohlenhydraten ist die Dehydratisierung von Milchsäure (Abb. 5).<sup>[11]</sup> Die weltweit meist produzierte organische Grundchemikalie Ethen kann durch Dehydratisierung von Bioethanol, das fermentativ durch Decarboxylierung von Kohlenhydraten entsteht, hergestellt werden. In der Abb. 5 ist eine Auswahl an möglichen Wertschöpfungsketten ausgehend vom Rohstoff Lignocellulose dargestellt. Neben der Produktion von bereits etablierten Grundchemikalien bzw. Zwischenprodukten besteht eine weitere Strategie der Veredelung von Kohlenhydraten, nämlich die Produktion von Endprodukten, insbesondere Polymere, über „neue“ biobasierte Plattformchemikalien. Die biobasierten Kunststoffe besitzen unterschiedliche chemische Konstitutionen aber ähnliche, sogar teilweise bessere chemisch physikalische Eigenschaften als deren Erdöl basierten Pendanten. Polyethylenfuranoat (PEF) wird ein großes Potential zugeschrieben den herkömmlich eingesetzten Kunststoff Polyethylenterephthalat (PET) für Anwendungen wie Folien, Fasern und Flaschen zu ersetzen. Besonders für den Einsatz als Kunststoffflasche weist PEF einige Vorteile gegenüber PET auf. PEF ist

weniger sauerstoff-, kohlendioxid- sowie wasserdurchlässig. Des Weiteren besitzt PEF günstigere thermische Eigenschaften wie eine höhere Glasübergangstemperatur sowie einen niedrigeren Schmelzpunkt.<sup>[12]</sup>

Ein Ersatz von Phenol-Formaldehyd-Harzen (PF-Harze) durch biobasierte Furanharze (FF-Harze) wurde bereits in der Gießerei umgesetzt. FF-Harze haben für den Einsatz als Bindemittel im Sandformverfahren den großen Vorteil, dass während der Verarbeitung kein giftiges Formaldehyd freigesetzt wird.<sup>[13]</sup> Des Weiteren wird daran gearbeitet, FF-Harze als duroplastische Harzmatrix in Verbundwerkstoffen einzusetzen. Somit könnten die heutzutage eingesetzten PF-Harze zunehmend durch Furfural basierte Harze ersetzt werden.<sup>[14]</sup>

Die vorangegangenen Beispiele haben bestehende Möglichkeiten aufgezeigt erdölbasierte Grundchemikalien, Zwischenprodukte sowie Endprodukte über neue Produktlinien auf Basis nachwachsender Rohstoffe herzustellen. Trotz des niedrigen Preises, der unbegrenzten Verfügbarkeit sowie der neutralen CO<sub>2</sub>-Bilanz bei der Verarbeitung ist der Einsatz von Lignocellulosen als Rohstoff für die chemische Industrie durch die hohen Prozesskosten der Veredelungsschritte gehemmt (**Tab. 1**). Weiterhin kann aus den Eigenschaften der Rohstoffe aus **Tab.1** schlussgefolgert werden, dass die Kohle in Zukunft wieder an Bedeutung zunimmt. Der günstige Preis (vor allem bezogen auf den Kohlenstoffgehalt) sowie bereits bestehende Technologien für die Kohleveredelung machen diesen Rohstoff für die chemische Industrie wieder interessant. Jedoch ist auch die Kohle nur begrenzt vorhanden und somit besitzt ausschließlich die Biomasse das Potential als zukunftsorientierter Rohstoff. Ein zeitnaher großindustrieller Einsatz der Biomasse setzt jedoch eine Optimierung der Verarbeitungsprozesse und somit eine Senkung der Kosten voraus. Im folgenden Kapitel werden hierzu bestehende Prozesse sowie Konzepte der stofflichen Nutzung von Lignocellulosen vorgestellt.

**Tab. 1:** Vergleich der potentiellen Rohstoffe Erdöl, Kohle sowie Biomasse hinsichtlich ihrer Eigenschaften für die Nutzung in der chemischen Industrie. Die Preise beziehen sich jeweils auf die Trockenmasse (Stand 2014). \*Alle Angaben beziehen sich auf Maisstroh.

	Erdöl	Kohle	Biomasse*
Statische Reichweite [Jahre]	50 Jahre <sup>[1]</sup>	200 Jahre <sup>[1]</sup>	∞
CO <sub>2</sub> -Bilanz	Hohe Emissionen	Hohe Emissionen	CO <sub>2</sub> -neutral
Preis [€/t]	400 €/t - 800 €/t <sup>[15]</sup>	80 €/t <sup>[16]</sup>	50 €/t <sup>[17]</sup>
Preis [€/t Kohlenstoff]	460 €/t - 920 €/t	95 €/t	105 €/t
Verarbeitungskosten	mittel	hoch	sehr hoch

## 1.2. Biomasse als Rohstoff für die chemische Industrie - Bioraffineriekonzepte

In der Literatur kennt man eine Vielzahl von Definitionen für eine Bioraffinerie. Eine davon ist entstanden durch die “International Energy Agency” IEA: “Bioraffinieren ist die nachhaltige Verarbeitung von Biomasse in ein Spektrum von marktfähigen Produkten sowie Energie.”<sup>[18]</sup> Wie bereits in 1.1. gezeigt, besitzen Kohlenhydrate als Hauptbestandteil von Lignocellulosen ein großes Potential erdölbasierte Chemikalien zu ersetzen. Im Allgemeinen sind zwei verschiedene Konzepte entwickelt worden, um nasse und nicht essbare Biomasse in hochwertige chemische Produkte umzusetzen: Eine “Chemokatalytische Umsetzung” sowie eine “Biokatalytische Umsetzung” von Kohlenhydraten in Lignocellulosen.

### 1.2.1. „Biokatalytische Umsetzung“ von Kohlenhydraten in Lignocellulosen

Die Strategie der biokatalytischen Umsetzung besteht darin die Kohlenhydrate der Holocellulose als verdünnte Lösung zu isolieren und diese anschließend fermentativ zu Wertprodukten umzusetzen. Das generelle Konzept ist in Abb. 6 dargestellt. Zunächst werden die Lignocellulosen mittels geeigneter Aufschlussverfahren in ihre Bestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin getrennt. Des Weiteren sollen die Aufschlüsse zu einer geringeren Kettenlänge sowie Kristallinität als auch zu einer höheren Oberfläche der Cellulose führen. All diese Faktoren bestimmen maßgeblich die Effizienz der

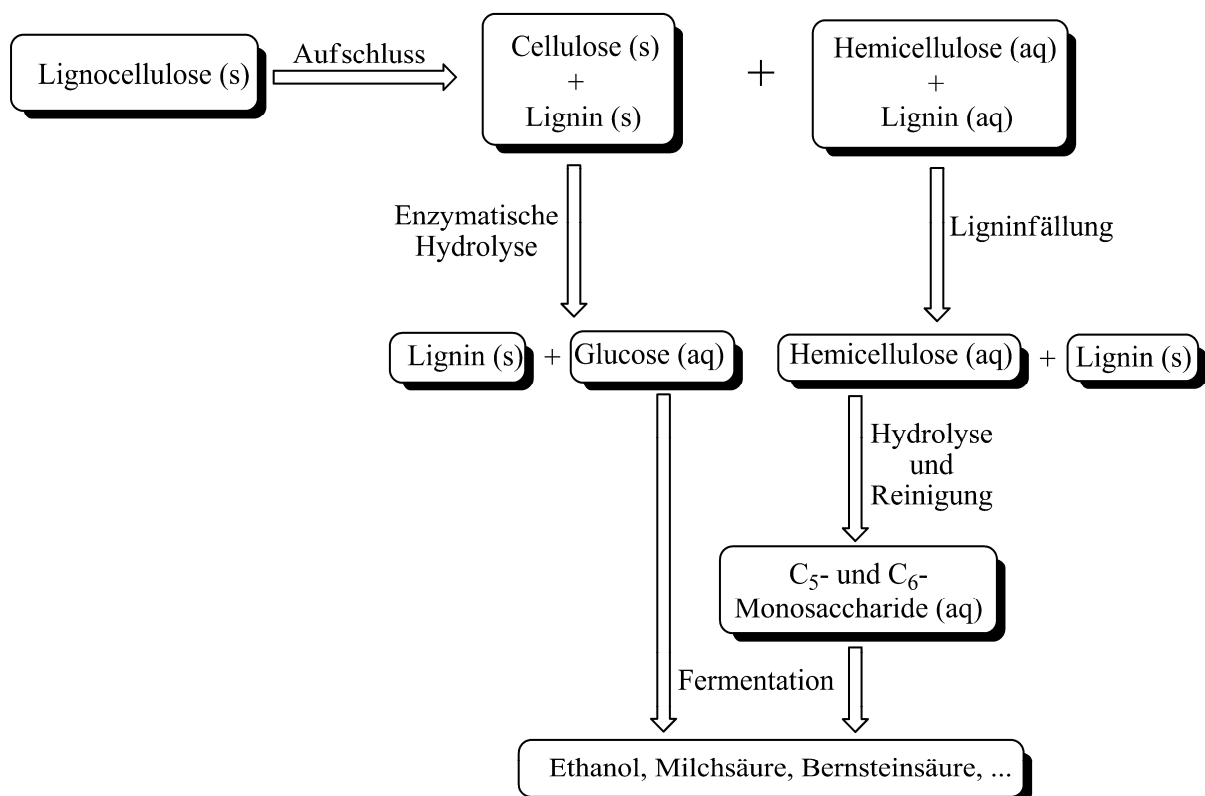


Abb. 6: Konzept des biochemischen Umsatzes von Lignocellulosen.

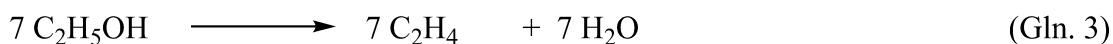
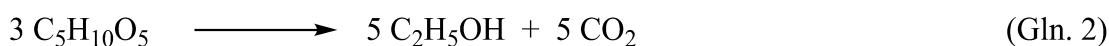
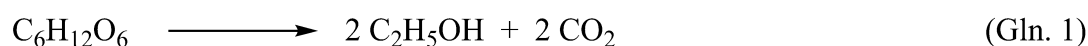
---

enzymatischen Cellulosehydrolyse.<sup>[19]</sup> Aufschlüsse werden in der Regel im wässrigen Medium entweder ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren oder unter Verwendung von brønstedsauren bzw. basischen Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 100 °C durchgeführt. Dabei kann das Aufschlussreagenz Wasser sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustand agieren. Eine sehr gute Übersicht wird in der Literatur von Mosier et al. sowie Zheng et al. gegeben.<sup>[20],[21]</sup> Während des Aufschlusses wird die Hemicellulose zu Mono - und Oligosacchariden hydrolysiert. Die in Lösung befindlichen Kohlenhydrate und Lignin werden durch Fällung des Lignins getrennt. Abhängig von der Aufschlussmethode kann die Fällung durch Erniedrigung der Temperatur oder Senkung des pH- Wertes erreicht werden. Das Lignin kann als Brennmaterial oder als Ausgangsstoff für die Herstellung von Phenolen, BTX (Benzol, Toluol, Xylole) oder Synthesegas genutzt werden.<sup>[22],[23]</sup> Weitere Anwendungsgebiete von Lignin sind der Ersatz von Phenol in Phenol-Harzen sowie als Vorstufe für Kohlenstofffasern.<sup>[24],[25]</sup> Die Oligosaccharide in wässriger Lösung werden zu Monosacchariden hydrolysiert. Für eine effiziente Fermentation muss die resultierende Lösung jedoch von Fermentationsinhibitoren wie Furanen, Ligninabbauprodukten sowie Säuren befreit werden.<sup>[26]</sup> Die gereinigten C<sub>5</sub>- sowie C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate werden zusammen mit der Glucoselösung zu Wertprodukten fermentiert und anschließend isoliert.

Ein besonders geeignetes Verfahren für eine Bioraffinerie stellt der Organosolv-Aufschluss dar. Das durch diesen Prozess gewonnene Organosolv-Lignin besitzt hervorragende Eigenschaften für die Weiterverarbeitung. Es ist frei von Schwefel, besitzt ein geringes mittleres Molekulargewicht, ist löslich in vielen organischen Lösungsmitteln und besitzt eine hohe Reinheit. Während des Organosolv-Aufschlusses werden Lignocellulosen mit einem Wasser/Lösungsmittel-Gemisch meist unter Zuhilfenahme eines brønstedsauren Katalysators behandelt.<sup>[27]</sup> Anders als bei den bisher erwähnten Aufschlussverfahren wird das Lignin durch Entfernen des Lösungsmittels bzw. durch Zugabe von Wasser gefällt. Bedingt durch die Lösungsmittelrückgewinnung ist der Organosolv-Prozess verglichen mit anderen Aufschlussverfahren, wie z.B. der verdünnte Säureaufschluss oder das „Hot Liquid Water pretreatment“, sehr teuer.

Ein bedeutender Vorteil des biochemischen Umsatzes ist die Produktvielfalt. Durch geeignete Enzyme können die isolierten Kohlenhydrate zu einer Vielzahl von Produkten, wie z.B. Ethanol, Milchsäure, Bernsteinsäure und vielen weiteren Chemikalien fermentiert werden. Alle diese kohlenhydratbasierten Chemikalien und insbesondere deren Folgeprodukte besitzen ein großes Marktpotential, sodass das Konzept des biochemischen Umsatzes von Lignocellulosen zweifelsfrei laut Definition als Bioraffinerie angesehen werden kann. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch der hohe Kostenaufwand. Die komplexe Prozessführung (**Abb. 6**) führt unweigerlich zu hohen Investitions- sowie Betriebskosten. Ein weiterer Nachteil aus ökonomischer Sicht ist, dass durch einige Fermentationsprozesse die Produkte durch Abspaltung von Kohlendioxid gewonnen werden, was zu

einer geringeren massenbezogenen Ausbeute an Wertprodukten und somit zu hohen Produktkosten führt. Ethen, die weltweit meist produzierte organische Chemikalie mit einer Kapazität von etwa 110000 kt/a (Stand 2005) und einem Marktpreis von ungefähr 900 €/t (Stand 2007) kann durch Dehydratisierung von Ethanol gewonnen werden.<sup>[28],[29]</sup> Die Dehydratisierungsreaktion verläuft in einem weiten Temperaturbereich sowie unter Verwendung verschiedenster Katalysatoren in sehr hohen bis nahezu quantitativen Ausbeuten.<sup>[30],[31],[32]</sup> Unter der Annahme, dass die Fermentation von Kohlenhydraten zu Ethanol mit 95 mol-% für Glucose und 80 mol-% für Xylose hohe Ausbeuten aufweist, können jedoch bedingt durch die Stöchiometrie (**Gln. 1 - Gln. 3**) aus 1 t Kohlenhydrate



maximal 0,51 t Ethanol und daraus maximal 0,31 t Ethen gewonnen werden. Ausgehend von einer Ethanolausbeute von 90 mol-% beträgt der Ertrag an Ethanol 0,46 t und Ethylen lediglich 0,28 t pro Tonne Kohlenhydrate.<sup>[6]</sup> Das bedeutet, um die Ethylenherstellung aus Lignocellulosen mit der herkömmlichen erdölbasierten Verfahrensvariante wettbewerbsfähig zu machen, darf der Zuckerpreis nicht über 252 €/t liegen. Diese Rechnung ist sehr optimistisch, da keine Investitions- sowie Betriebskosten berücksichtigt sind. Jedoch scheitern bereits einige Aufschlussverfahren daran, selbst diesen optimistischen Zuckerpreis zu erreichen. Für nicht katalysierte bzw. basisch katalysierte Aufschlüsse von Lignocellulosen werden die Produktionspreise für Zucker als fermentierbare wässrige Lösung zu etwa 330 bis 450 €/t angegeben.<sup>[33]</sup> Der verdünnte Säure- sowie der Organosolv- Aufschluss erzielen Zuckerpreise von etwa 200 bzw. 220 €/t.<sup>[6],[34]</sup> Bioethanol wird heutzutage aus dem Dünnsaft, dem Dicksaft oder der Melasse aus der Zuckerproduktion ausgehend von Zuckerrüben bzw. Zuckerrohr oder aus stärkehaltigen Biomassen wie Weizen gewonnen.<sup>[35]</sup> Obwohl diese Rohstoffe in direkter Konkurrenz mit der Verwendung als Lebensmittel stehen werden sie aufgrund der niedrigen Produktionskosten eingesetzt. Der Zuckerpreis als fermentierbare Lösung wird in der Literatur zu 140 bis 200 €/t angegeben.<sup>[29]</sup> Die brasilianische Firma "Braskem" begann im Jahr 2010 mit dem Bau einer Anlage für die Produktion von Bioethylen mit einer Kapazität von 200 kt/a ausgehend von Zuckerrohr.<sup>[36]</sup> Die Anlage in Brasilien zeigt, dass die Herstellung von Wertprodukten basierend auf Kohlenhydraten wirtschaftlich Erfolg haben kann. Jedoch ist ein entscheidender Schritt für die Nutzung von lignocellulohaltiger Biomasse die Produktionskosten für einen biokatalytische Umsetzung zu senken.



### 1.2.2. „Chemokatalytische Umsetzung“ von Kohlenhydraten in Lignocellulosen

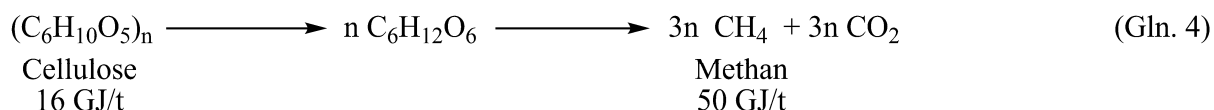
Das Ziel der chemokatalytischen Umsetzung von Kohlenhydraten in Lignocellulosen besteht darin, bereits während des Aufschlusses die Cellulose sowie Hemicellulose zu hochwertigen Produkten umzusetzen. Hierbei ist keine biochemische Behandlung notwendig. Es wird häufig Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt.

#### Furfural produzierende Verfahren

Ältere Prozesse, wie der diskontinuierliche „Quaker Oats Prozess“ arbeiten bei relativ langen Reaktionszeiten von 4 - 5 h.<sup>[37]</sup> Hierbei wird Wasserdampf von 6 - 7 bar von unten nach oben durch den Reaktor geleitet und es werden Temperaturen von etwa 150 °C erreicht. Die Schwefelsäure katalysiert dabei den Umsatz von den C<sub>5</sub>-Kohlenhydraten zu Furfural. Während des kontinuierlichen „Quaker Oats Prozesses“ wird durch die Einspeisung von 650 °C überhitzten Dampf in den Reaktor Temperaturen von etwa 184 °C erreicht.<sup>[13]</sup> Die Reaktionszeit verkürzt sich somit auf unter 1 h. In beiden Prozessvarianten beträgt die Furfuralausbeute jedoch lediglich 50 mol-% bezogen auf die maximal erreichbare Ausbeute. Ein Grund dafür ist, dass Nebenreaktionen von Furfural mit Kohlenhydraten, Reaktionsintermediaten oder mit sich selber stattfinden. Hierbei bestehen zwei Möglichkeiten die Nebenreaktionen zu unterdrücken. Aufgrund der Kinetik wird die Ausbeute an Furfural bei hohen Temperaturen sowie kurzen Reaktionszeiten maximiert. Der „STAKE Prozess“ arbeitet bei 230 °C und einer Verweilzeit von wenigen Minuten.<sup>[13]</sup> Mit dieser Prozessführung werden Furfuralausbeuten von etwa 66 mol-% erzielt. Eine weitere Möglichkeit der Erhöhung der Ausbeute besteht darin, Furfural während der Reaktion in die Dampfphase zu überführen, so dass keine Nebenreaktionen mit nichtflüchtigen Komponenten möglich sind. Der „Suprayield Prozess“ erzielt Ausbeuten von 70 mol-%.<sup>[13],[38],[39]</sup>

#### Energetische Nutzung der Cellulose in Furfural produzierenden Prozessen

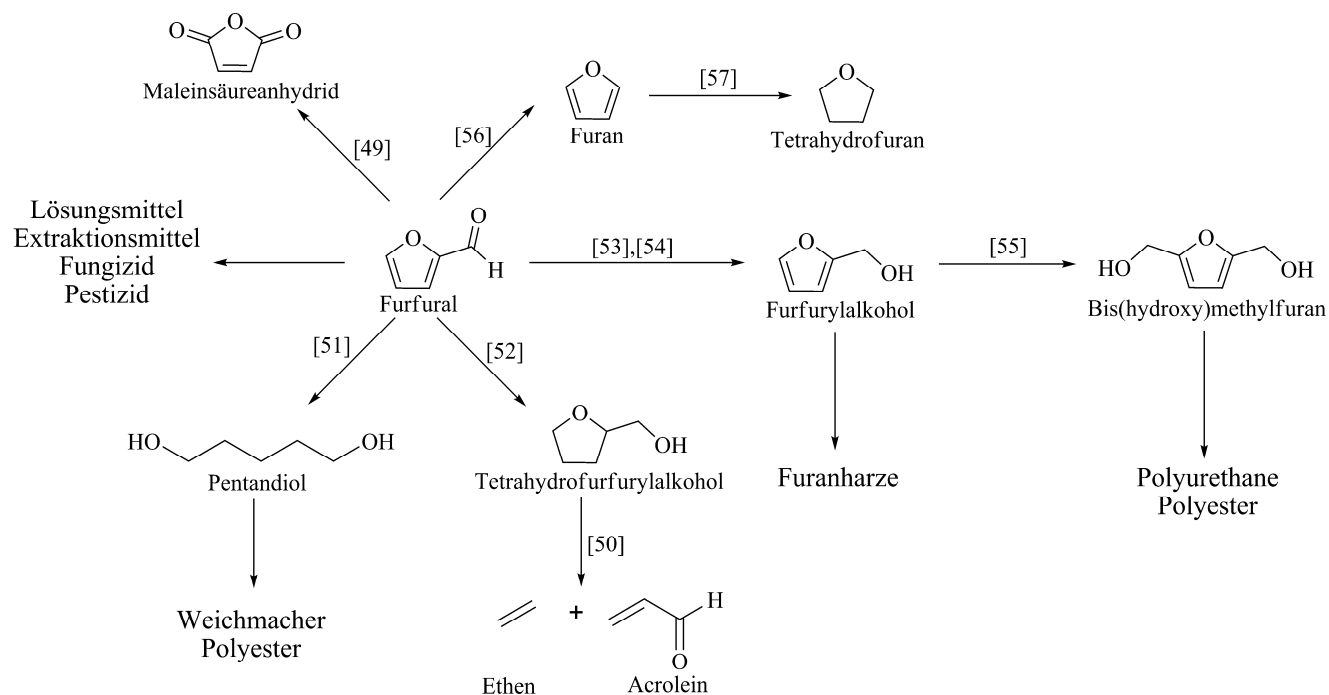
All diese vorgestellten Furfural produzierenden Prozesse haben eine Gemeinsamkeit, dass bereits während des Aufschlusses auch ein großer Teil der Cellulose hydrolysiert wird. Die gelösten Kohlenhydrate sowie der anfallende cellulosereiche feste Rückstand werden nicht weiter zu Chemikalien umgesetzt. Stattdessen dienen sie als Energiequelle zur Dampferzeugung. Während dieser Verfahren wird die nicht umgesetzte Cellulose als Brennstoff verwendet. In Lösung befindliche Kohlenhydrate werden in einem späteren Prozessschritt anaerob gemäß **Gln. 4** zu Methan abgebaut.



Unterhalb der Komponenten stehen die Heizwerte.<sup>[40],[41]</sup> Im Fall, dass keine Hydrolyse der Cellulose stattfindet, sie also quantitativ als Brennstoff verwertet werden kann, beträgt die nutzbare Wärme 16 GJ pro Tonne Cellulose. In dem anderen Extremfall, bei vollständiger Cellulosehydrolyse sowie bei einem Umsatz von 100 %, werden aus 1 Tonne Cellulose 0,3 Tonnen Methan gebildet und die Wärme beträgt 15 GJ. Somit ist unabhängig vom Grad der Hydrolyse der Cellulose die maximal nutzbare Wärme durch die Verbrennung zwischen 15 GJ und 16 GJ pro Tonne Cellulose gegeben. In bestehenden Anlagen zur Furfuralproduktion werden etwa 35 - 50 wt.-% der Cellulose hydrolysiert.<sup>[42]</sup> Bei einer mittleren Verbrennungswärme von 15,5 GJ/t beträgt der Wert der Cellulose als Brennstoff etwa 45 €/t. Diese Rechnung basiert auf dem Heizwert von Kohle von 29 GJ/t sowie einem Preis von 80 €/t.<sup>[16],[43]</sup>

## Anwendungen von Furfural

Mit den vorgestellten Prozessen werden ausgehend von Maisspindeln, einem der am häufigsten eingesetzten Rohstoffe für die Furfuralproduktion, nur etwa 10 - 15 wt.-% der Biomasse (bezogen auf die Trockenmasse) zu hochwertigen Produkten umgesetzt. Das ist nicht in Einklang mit der Definition einer Bioraffinerie. Trotz dieses Sachverhaltes ist Furfural seit den 1920er Jahren ein kommerziell erhältliches Produkt. Vor allem die geringen Investitionskosten im Vergleich zum biochemischen Aufschluss von Lignocellulosen und ein hoher Marktpreis von etwa 1000 €/t (Stand 2009) machen die Produktion von Furfural wirtschaftlich.<sup>[44],[45]</sup> Heutzutage beträgt die Weltjahresproduktion zwischen



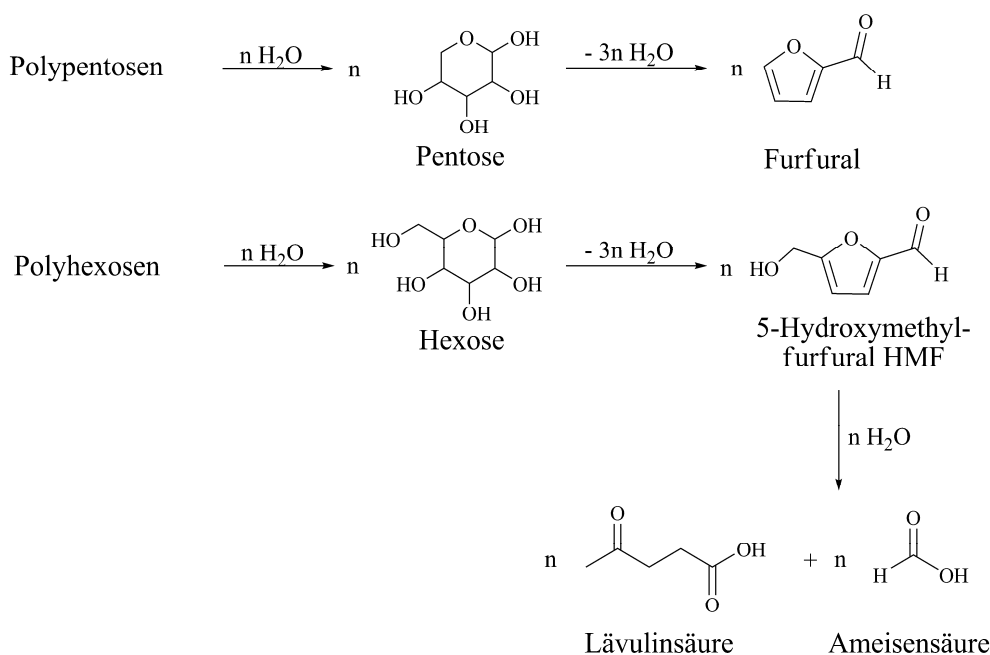
**Abb. 7:** Übersicht über bestehende und potentielle Anwendungen von Furfural.

300 - 700 kt/a.<sup>[46]</sup> Davon werden etwa 2/3 zur Produktion von Furfurylalkohol, welcher hauptsächlich zu Furanharzen umgesetzt wird, verwendet.<sup>[47]</sup> Vor allem die Verwendung von Furfural zur Herstellung von Furanharzen rechtfertigt den relativ hohen Marktpreis. Zum Vergleich beträgt der Phenolpreis 1200 €/t.<sup>[48]</sup> Andere Einsatzgebiete von Furfural sind die Verwendung als Lösungsmittel, Extraktionsmittel, Fungizid oder Pestizid (**Abb. 7**).

Neben den bereits existierenden Anwendungen für Furfural könnten daraus eine Vielzahl von Chemikalien mit hohem Marktwert hergestellt werden. So erzielt die Gasphasenoxidation über  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Katalysatoren eine Ausbeute an Maleinsäureanhydrid von 73 mol-%.<sup>[49]</sup> Eine sehr interessante Reaktion ist die Dehydratisierung von Tetrahydrofurfurylalkohol in Gegenwart von Wasserstoff zu Dihydropyran mit anschließender Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Ethen und Acrolein. Beide Teilreaktionen verlaufen in einem Schritt ab und es wird eine Gesamtausbeute von 62 mol-% erzielt.<sup>[50]</sup> Für einen wirtschaftlichen Prozess sind jedoch die Ausbeuten zu gering und der Preis von Furfural zu hoch.

### Der „BIOFINE- Prozess“ - Ein Verfahren zur Herstellung von Furfural und Lävulinsäure

Ein neues Konzept zur Produktion von Furfural sowie zur stofflichen Nutzung der Cellulose stellt der zweistufig durchgeführte „BIOFINE“- Prozess dar.<sup>[58]</sup> In der ersten Stufe werden bei etwa 210 - 230 °C für nur wenige Sekunden die Polysaccharide Cellulose sowie Hemicellulose hydrolysiert. Hierbei wird Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt. In einem zweiten Reaktor werden die gelösten Kohlenhydrate bei etwa 195 - 215 °C für 20 min zu den Wertprodukten Furfural, Lävulinsäure sowie



**Abb. 8:** Übersicht über Reaktionen von Kohlenhydraten während des chemischen Aufschlusses von Lignocellulosen.

Ameisensäure mit Ausbeuten von je etwa 75 % der theoretisch erreichbaren Ausbeute umgesetzt. Eine Übersicht über die ablaufenden Reaktionen während des chemischen Umsatzes von Lignocellulosen ist in **Abb. 8** dargestellt. Auf dem Reaktionsweg von C<sub>6</sub>-Kohlenhydraten zu Lävulinsäure wird HMF gebildet. Wie bereits in der Einleitung geschildert, sind HMF und dessen Folgeprodukte von speziellem Interesse für die chemische Industrie. Jedoch machen eine geringe Ausbeute sowie eine sehr kostenaufwendige Reinigung die Herstellung des Produktes HMF, ausgehend von Lignocellulose anstelle von Fructose, zum jetzigen Stand der Technik noch nicht wirtschaftlich. Die auf Kohlenhydrate basierenden Produkte des chemischen Umsatzes von Lignocellulosen sind auf Furfural, Lävulinsäure und Ameisensäure beschränkt. Mit dem „BIOFINE“- Prozess kann Lävulinsäure zu einem Preis von 600 €/t hergestellt werden (bei einem Verkaufspreis von Furfural von 1000 €/t) und es besitzt ein großes Marktpotential für die energetische Nutzung.<sup>[59]</sup> In einem Ein-Schritt-Prozess kann Methyltetrahydrofuran MTHF durch Hydrierung aus Lävulinsäure mit Ausbeuten über 80 mol-% hergestellt werden. MTHF kann als Kraftstoffzusatz eingesetzt werden und das Marktpotential wird in der Literatur zu 5000 bis 50000 kt/a geschätzt.<sup>[60]</sup> Der günstige Herstellungspreis der Lävulinsäure macht diese Anwendung wirtschaftlich. Bei einer jährlichen Lävulinsäure-Produktion von 50000 kt mit dem BIOFINE-Prozess würden in etwa 25000 kt/a Furfural anfallen. Bei einem Verkaufspreis von 1000 €/t ist es unvorstellbar, diese Mengen an Furfural zu vermarkten. Eine Erhöhung des Verkaufspreises der Lävulinsäure auf 800 €/t würde zu einem Furfuralpreis von 600 €/t führen. Auf der einen Seite wären mit diesem oder noch niedrigeren Preisen Herstellverfahren aus Furfural zu Produkten mit sehr großem Marktpotential, wie Maleinsäureanhydrid, Acrolein, Ethen (**Abb. 7**) wirtschaftlich. Auf der anderen Seite jedoch wären bei einem Lävulinsäurepreis von 800 €/t die Herstellung von Kraftstoffadditiven, wie MTHF, nicht mehr wirtschaftlich. Ein Ausweichen auf die stoffliche Nutzung der Lävulinsäure wäre unerlässlich. Im Vergleich zu fermentativ hergestellten Produkten von Kohlenhydraten ist der Anwendungsbereich von Lävulinsäure, vor allem für die stoffliche Nutzung, eher gering (**Tab. 2**). Potentielle Anwendungsgebiete der Lävulinsäure sind die Herstellung von  $\delta$ -Aminolävulinsäure, Diphenolsäure, Tetrahydrofuran und Butandiol. Zusammengenommen wird der Lävulinsäure für die stoffliche Nutzung ein Marktpotential von etwa 350 kt/a zugeschrieben. Zum Vergleich dazu besitzt Ethanol allein als Vorstufe für Ethylen ein Marktpotential von etwa 180000 kt/a.

**Tab. 2:** Vergleich des potentiellen Marktvolumens für die stoffliche Nutzung von fermentativ hergestellten Produkten sowie Lävulinsäure.

	Potentiell Marktvolumen [kt/a]	Quelle
Lävulinsäure	350	[60]
Ethanol	> 180000	[28]
Bernsteinsäure	27000	[61]
Milchsäure	10000	[62]

### 1.2.3. Kombination von „biokatalytischer“ und „chemokatalytischer“ Umsetzung

Die biokatalytische Umsetzung ist aufgrund der komplexen Reaktionsführung sehr kostenintensiv, er ermöglicht aber durch diese Prozessführung ein breites Spektrum an Produkten mit einem enorm großen Marktpotential. Die chemokatalytische Umsetzung ist weniger kostenintensiv, jedoch ist die Vielfalt der möglichen Wertprodukte stark eingeschränkt und im Wesentlichen auf Lävulinsäure und Furfural limitiert. Eine Kombination der beiden Umsetzungsvarianten soll die beiden Vorteile vereinen. Das Ziel dieser kombinierten Prozesse ist während des Aufschlusses die C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate zu Furfural umzusetzen sowie die Cellulose weitestgehend als Feststoff zu gewinnen (Abb. 9).

Aus Sicht der biokatalytischen Verfahrensvariante werden durch die Kombination Investitionskosten gesenkt. Es ist keine Reinigung der C<sub>5</sub>-Kohlenhydratfraktion notwendig, die in etwa 10 - 15 % der gesamten Investitionskosten (ausgenommen Dampferzeuger sowie Abwasserbehandlung) einer Anlage zur biokatalytischen Umsetzung ausmacht.<sup>[6],[43]</sup> Die zusätzlich anfallenden Investitionskosten für die Reinigung von Furfural fallen dabei kaum ins Gewicht. Eine Anlage zur Furfuralreinigung aus wässrigen Lösungen besteht im Wesentlichen aus zwei Rektifikationskolonnen und einem Dekanter. Weiterhin führt die Verwertung von C<sub>5</sub>-Kohlenhydraten zu Furfural, verglichen mit der Verwertung zu Ethanol, zu niedrigeren Herstellkosten der Cellulose. Aus Sicht der chemokatalytischen Verfahrensvariante werden durch die gezielte Verwertung der Cellulose zu Kohlenhydraten die Produktionskosten für Furfural gesenkt. Während der enzymatischen Hydrolyse entstehen bei einer Ausbeute von 90 mol-% aus 1 t Cellulose 1 t Kohlenhydrate. Bei einem

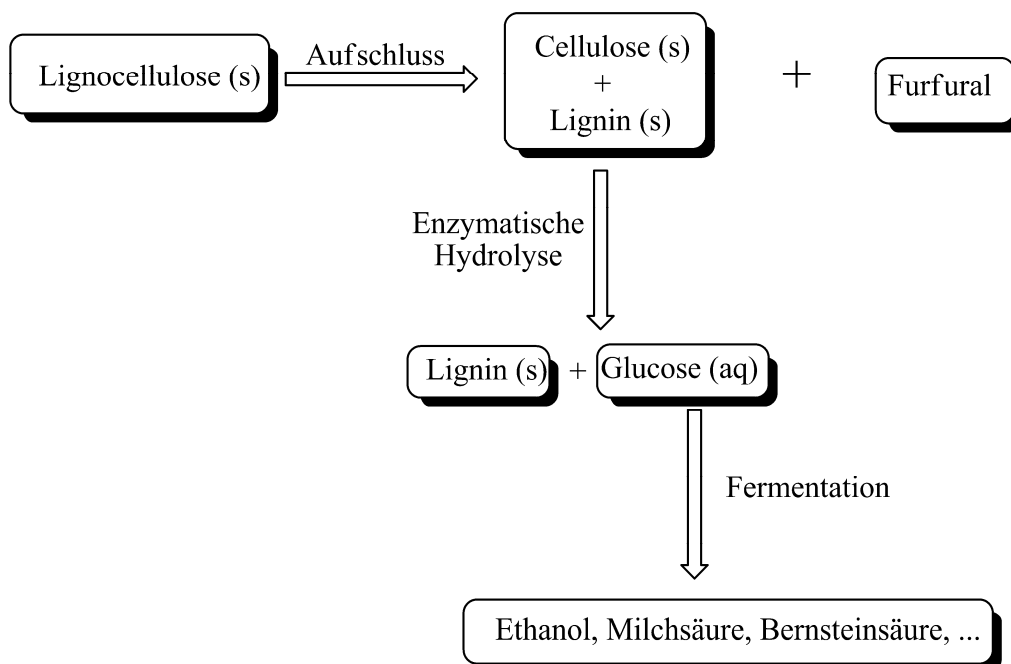
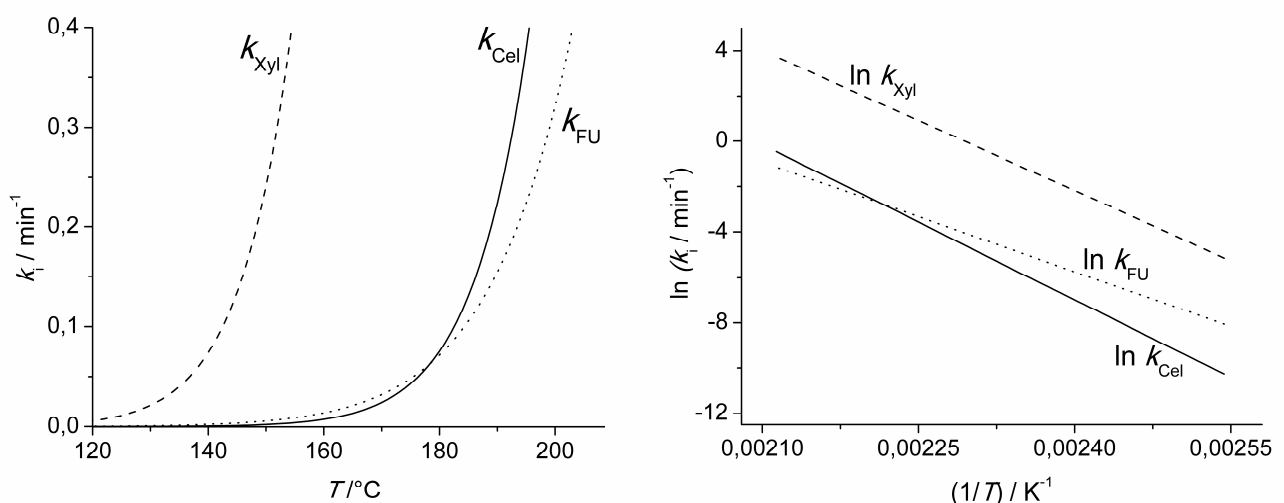
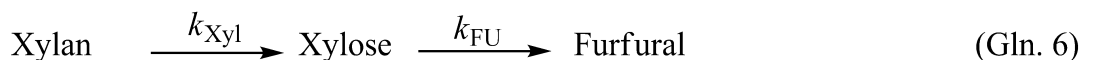


Abb. 9: Konzept einer Kombination aus chemokatalytischer und biokatalytischer Umsetzung von Lignocellulosen.

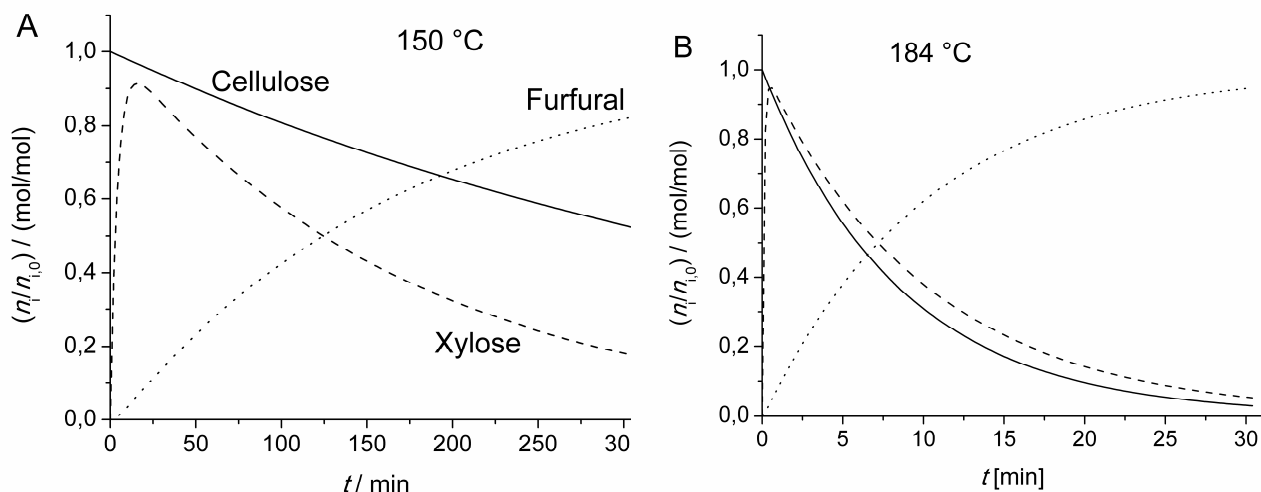
angestrebten Preis der Zucker von 150 €/t ergibt sich ein Wert der Cellulose von 70 €/t. Hierbei ist berücksichtigt, dass für eine erfolgreich ablaufende Cellulosehydrolyse 20 kg Enzyme pro Tonne Cellulose benötigt werden und der Preis für Enzyme bei 4000 €/t liegt.<sup>[63],[64]</sup> Wie bereits erläutert, beträgt der Wert der Cellulose für die energetische Nutzung lediglich 45 €/t. Somit stellt die stoffliche Nutzung der Cellulose einen ökonomischen Vorteil gegenüber der energetischen Nutzung dar. Der Unterschied von 25 €/t Cellulose scheint auf den ersten Blick gering zu sein. Wird jedoch der Furfuralpreis betrachtet, wirkt sich dieser Unterschied deutlich aus. Unter der Annahme, dass Biomasse zu 50 wt.-% aus Cellulose und 25 wt.-% aus C<sub>5</sub>-Kohlenhydraten besteht sowie einer erzielten 75 %-igen Furfuralausbeute der theoretisch erreichbaren Ausbeute, so fallen pro Tonne Furfural 3,9 t Cellulose an. Das bedeutet, dass die Herstellkosten von Furfural um etwa 100 €/t fällt, wenn die Cellulose stofflich und nicht energetisch genutzt wird. An dieser Stelle muss jedoch erwähnt werden, dass für die kombinierten Prozesse aus chemischem und biochemischem Aufschluss der Glucosepreis nicht unter 125 €/t liegen kann. Bei gleichbleibenden Preisen für die Enzyme wäre es unterhalb dieser Grenze aus wirtschaftlicher Sicht gesehen günstiger die Cellulose zu verbrennen anstatt zu Kohlenhydrate zu hydrolysieren.

Durch einen einstufig geführten Prozess kann das Ziel einer hohen Wiedergewinnung an Cellulose (geringe Cellulosehydrolyse) sowie einer hohen Ausbeute an Furfural bedingt



**Abb. 10:** Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die säurekatalysierte Hydrolyse von Cellulose und Xylan am Beispiel von Maisstroh (für 3 g Schwefelsäure pro 100 g Maisstroh):  $E_{\text{a,Cel}} = 190 \text{ kJ/mol}$ ;  $\ln(k_{\text{a,Cel}}/\text{min}^{-1}) = 45$ ;  $E_{\text{a,Xyl}} = 172 \text{ kJ/mol}$ ;  $\ln(k_{\text{a,Xyl}}/\text{min}^{-1}) = 47$ ;  $E_{\text{a,FU}} = 134 \text{ kJ/mol}$ ;  $\ln(k_{\text{a,FU}}/\text{min}^{-1}) = 33$ .<sup>[65],[66]</sup>

durch die Kinetik jedoch nicht erreicht werden. Anhand des einfachen Reaktionsmodells (Gln. 5 und Gln. 6) sind die Geschwindigkeitskonstanten in der Abb. 10 für den Schwefelsäure katalysierten Abbau am Beispiel von Maisstroh für die Komponenten Cellulose und Xylan dargestellt. Es wird angenommen, dass alle Reaktionen in dem einfachen Modell die Reaktionsordnung von eins besitzen. In der Abb. 11 sind die Stoffmengenverläufe basierend auf dieser Kinetik dargestellt. Es ist zu sehen,



**Abb. 11:** Stoffmengenverläufe der Komponenten Cellulose (durchgezogene Linie), Xylose (gestrichelte Linie) und Furfural (gepunktete Linie) während des schwefelsäurekatalysierten Aufschlusses von Maisstroh bei **A** 150 °C und **B** 184 °C. Die Stoffmenge der Cellulose wird als Stoffmenge der monomeren Bausteine Anhydroglucose ausgedrückt. Als kinetisches Modell werden Gln. 5 sowie Gln. 6 benutzt.<sup>[65],[66]</sup>

dass es bei einer einstufig geführten schwefelsäurekatalysierten Umsetzung von Maisstroh nicht möglich ist, sowohl Furfural als auch Cellulose in hoher Quantität zu erhalten. In der Tab. 3 sind an einigen Beispielen die Reaktionsbedingungen der chemokatalytischen und biokatalytischen Umsetzungen von Lignocellulosen gegenüber gestellt. Die Art der Hauptkomponenten unter bestimmten Reaktionsbedingungen bestätigen die aus der kinetischen Modellierung getroffenen

**Tab. 3:** Vergleich der Reaktionsbedingungen für den Aufschluss der chemokatalytischen und biokatalytischen Umsetzung von Lignocellulosen unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator. \*Hier wird kein Katalysator verwendet.

	Hauptprodukte	$T / ^\circ\text{C}$	Reaktionsbedingungen		Quelle
			$t / \text{min}$	Umsatz Cellulose	
Biokatalytische Umsetzung	Xylose, Cellulose	158	5	0,10	[6]
		160	5	0,20	[67]
		120	43	0,08	[68]
Chemokatalytische Umsetzung	Furfural	150	240 - 300	$0,38 < U < 0,45$	[37]
		184	60	$\sim 1$	[13]
		230	3	0,8	[13]*

---

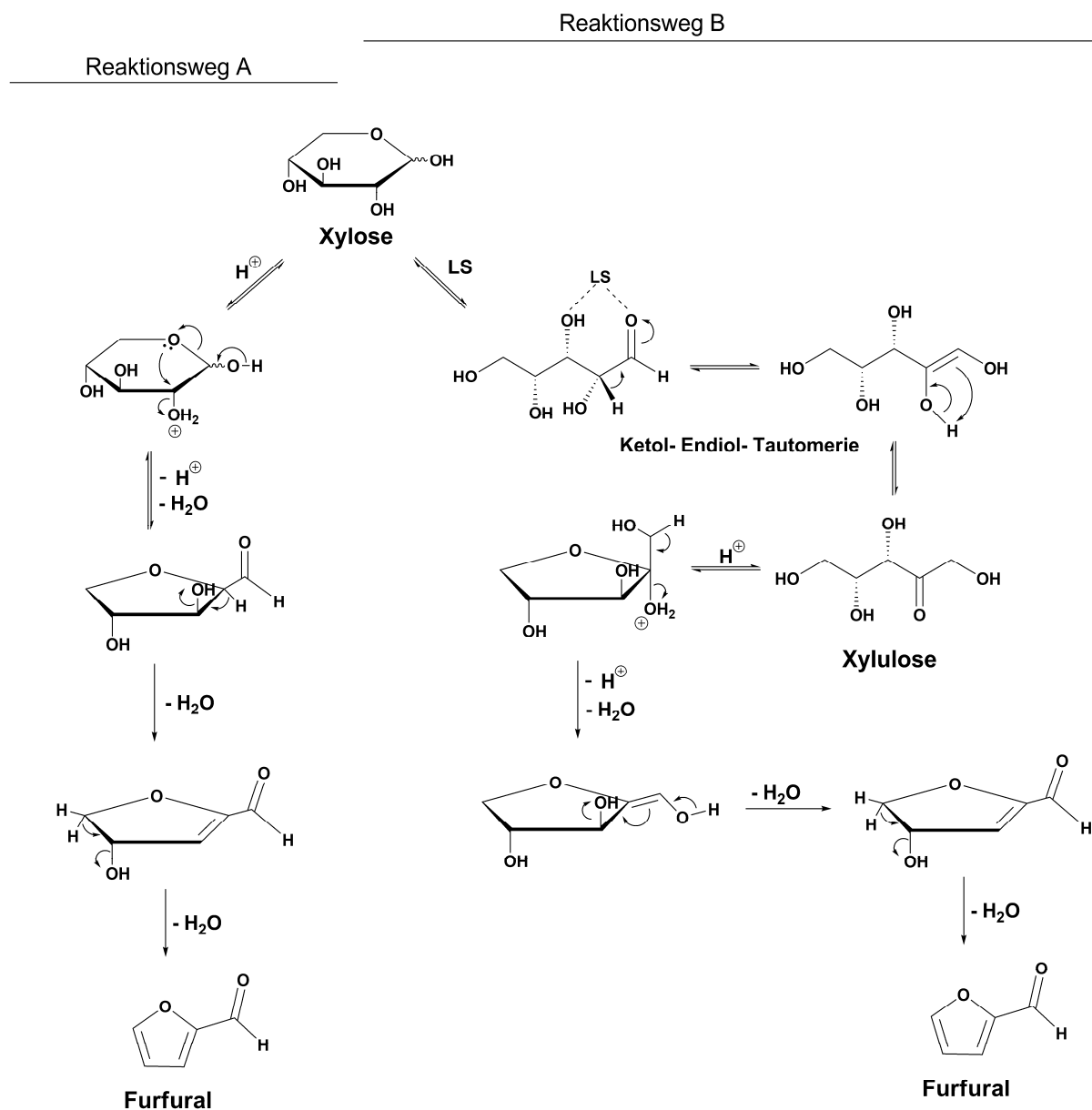
Aussagen. Es ist somit mit einem einstufigen brønsted-säure-katalysierten Prozess nicht möglich, sowohl Furfural als auch Cellulose in hoher Quantität zu gewinnen.

Ein Beispiel für eine erfolgreiche Kombination aus chemokatalytischer und biokatalytischer Umsetzung stellt der von Vedernikov patentierte Prozess dar.<sup>[69],[70],[71]</sup> Es handelt sich dabei um einen zweistufig geführten Prozess. Im ersten Schritt wird die Biomasse mit Wasserdampf ohne Zusatz von Katalysatoren behandelt. Die reaktionsbedingt frei werdende Essigsäure führt zur Hydrolyse der C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate, die sich nun in Lösung bzw. an der Oberfläche des Feststoffs befinden. In einem zweiten Schritt werden die C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate unter Einfluss konzentrierter Schwefelsäure zu Furfural dehydratisiert. Durch diese Prozessführung wird Furfural bis zu 80 % der theoretisch erreichbaren Ausbeute gewonnen. Dabei wird die Hydrolyse der Cellulose um den Faktor 5, bezogen auf herkömmlich Furfural produzierende Prozesse, herabgesenkt. D.h., die Cellulose bleibt zu etwa 90 wt.-% als Feststoff zurück. Die Cellulose wird anschließend enzymatisch hydrolysiert und zu Ethanol fermentiert. Laut Aussage von Vedernikov wird in Russland eine Anlage betrieben, die jährlich 4 kt Furfural sowie 9 kt Ethanol produziert.<sup>[72]</sup>



### 1.3. Verwendung von Lewis-Säuren zum Aufschluss von Lignocellulosen

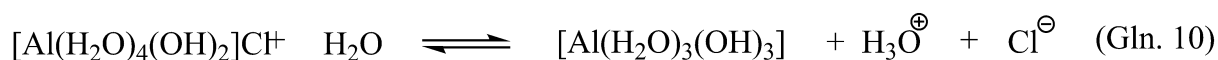
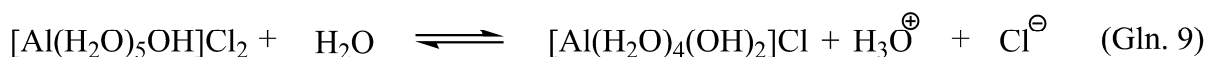
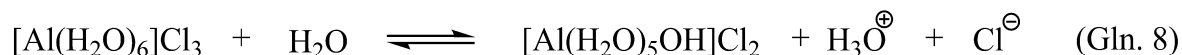
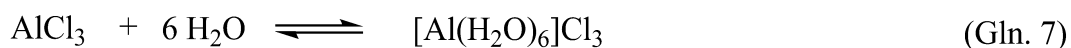
Bisher wurden bestehende Prozesse zur Produktion von Furfural ausgehend von Lignocellulosen ausschließlich unter Verwendung von Brønsted-Säuren vorgestellt. In der Literatur sind zwei Mechanismen für die Bildung von Furfural aus C<sub>5</sub>-Kohlenhydraten beschrieben (**Abb. 12**).<sup>[73],[74],[75],[76]</sup>



**Abb. 12:** Reaktionsmechanismen der Bildung von Furfural aus Pentosen am Beispiel der Xylose. Der Reaktionsweg A beschreibt den brønstedsauren und der Reaktionsweg B den lewissauren Mechanismus. LS = Lewis-Säure.

Der Reaktionsweg A wird durch Brønsted-Säuren katalysiert und verläuft ausschließlich über cyclische Intermediate. Der Reaktionsweg B ist der schnellere von beiden und verläuft zunächst über eine Isomerisierung von der Pentose zur Pentulose.<sup>[7]</sup> Dieser Teilschritt wird sowohl durch Lewis- als auch

Brønsted-Säuren katalysiert, wobei die lewissaure Isomerisierung deutlich schneller abläuft.<sup>[7]</sup> Jedoch verlangt die anschließende dreifache Dehydratisierung für eine hinreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit einen brønstedsauren Katalysator. So sind Mischungen aus z.B. Chrom(III)- oder Zinn(IV)-Verbindungen mit Brønsted-Säuren effektive Katalysatoren für die Umsetzung von Aldosen zu Furanen.<sup>[77],[78]</sup> Aluminiumchlorid, eine weitere Lewis-Säure, hydrolysiert in wässriger Lösung stark vereinfacht dargestellt via **Gln. 7 - Gln. 10** zu Aquahydroxoluminiumkomplexen sowie Salzsäure.



Somit besitzt Aluminiumchlorid in wässriger Lösung die Eigenschaften einer Brønsted-Säure. Die Wirkung der Aluminiumionen als Lewis-Säure beruht darauf, dass Kohlenhydrate in der Lage sind als mehrzählige Liganden die Wassermoleküle am Zentralteilchen zu verdrängen.<sup>[79],[80]</sup> Die Komplexierung der Kohlenhydrate ist ein entscheidender Schritt für die Ringöffnung und anschließender Isomerisierung von Aldosen zu Ketosen.<sup>[77]</sup>

Während des Aufschlusses der biokatalytischen Umsetzung von Lignocellulosen katalysiert durch Brønsted-Säuren werden die Hemicellulosen hauptsächlich zu Monosacchariden hydrolysiert und nicht weiter abgebaut. Der Ersatz der Brønsted-Säure durch eine Lewis-Säure wie Aluminiumchlorid soll dazu führen, dass die in Lösung befindlichen C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate isomerisiert und anschließend zu Furfural umgesetzt werden.

---

## 2. Der Aluminiumchlorid katalysierte Organosolv-Aufschluss

---

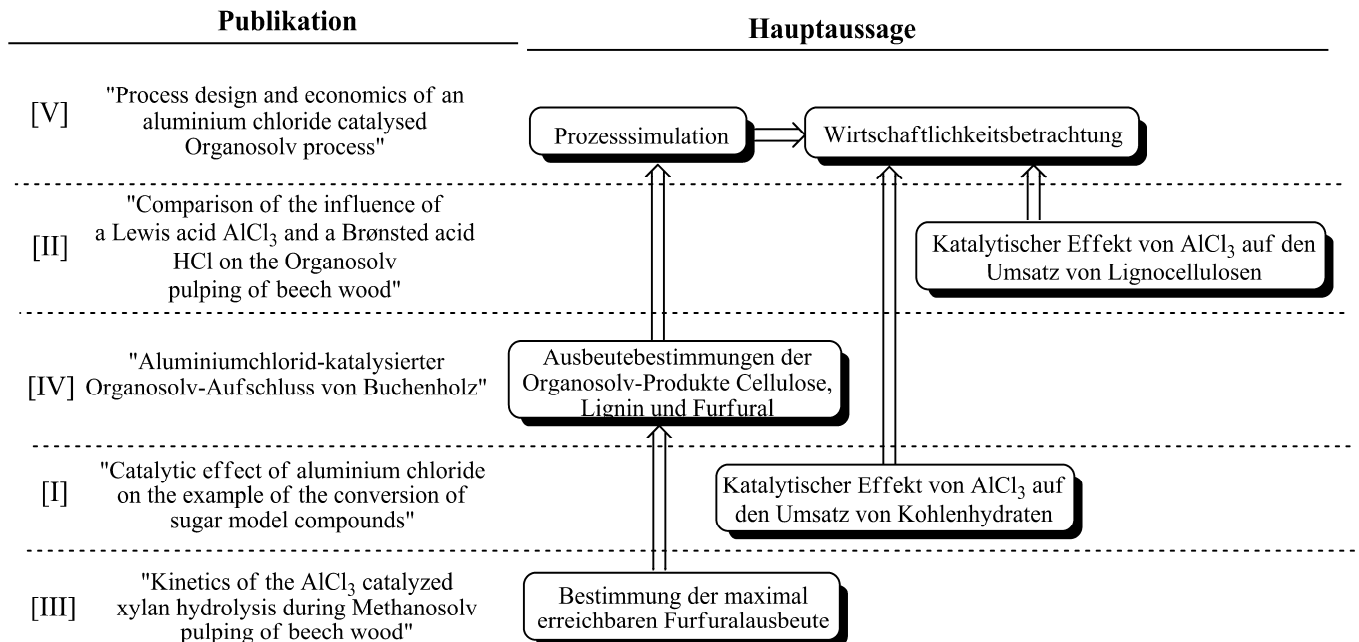
In dieser Arbeit wird eine neuartige Verfahrensvariante zur stofflichen Nutzung von Lignocellulosen vorgestellt. Es wird ein Organosolv-Aufschluss an der Modellsubstanz Buchenholz untersucht. Stand der Technik ist den Organosolv-Aufschluss mit Hilfe von brønstedsauren oder brønstedbasischen Katalysatoren in Alkohol/Wasser-Mischungen durchzuführen. Als Hauptprodukte werden hierbei Cellulose, eine wässrige C<sub>5</sub>-Kohlenhydrat-Lösung sowie Organosolv-Lignin erhalten. Die in dieser Arbeit untersuchte neue Verfahrensvariante zielt auf den Ersatz der klassisch eingesetzten Katalysatoren durch die Lewis-Säure Aluminiumchlorid ab. Die Lewis-Säure soll dabei mehrere Aufgaben erfüllen. Zum einen sollen die gelösten C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate bereits während des Aufschlusses zu dem Wertprodukt Furfural umgesetzt werden. Dazu werden in dieser Arbeit zunächst mechanistische Unterschiede von brønstedsauren und lewissuren Katalysatoren bei der Umsetzung von Kohlenhydraten aufgezeigt. Zum anderen soll die Cellulose für eine weitere enzymatische Hydrolyse zu Glucose möglichst quantitativ im Feststoff zurückbleiben. Des Weiteren soll die kostenintensive Lösungsmittelrückgewinnung durch eine hohe Ausbeute an Organosolv-Lignin als ein vermarktungsfähiges Produkt kompensiert werden.

Wie in 1.2.3. erläutert kann die in dieser Arbeit vorgestellte Prozessführung als Kombination einer chemokatalytischen und einer biokatalytischen Umsetzung von Lignocellulosen angesehen werden. Im Gegensatz zu brønstedsaure katalysierten Organosolv-Verfahren wird durch die Verwendung von Aluminiumchlorid Furfural bereits während des Aufschlusses gebildet. Dies soll Kosten sparen, da keine Prozessschritte für Reinigung sowie fermentative Umsetzung der C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate notwendig sind. Im Gegensatz zu den meisten furfuralproduzierenden Verfahren wird durch die in dieser Arbeit vorgestellte Verfahrensvariante die Cellulose stofflich genutzt. Die stoffliche Verwertung der Cellulose führt zu niedrigeren Herstellkosten von Furfural, was das Anwendungsspektrum deutlich erweitert. Durch die Kombination von biokatalytischer und chemokatalytischer Umsetzung von Lignocellulosen können somit niedrige Herstellkosten sowohl für die enzymatisch hergestellte Glucose als auch für Furfural erwartet werden.

Die Umsätze sowie Ausbeuten während des aluminiumchloridkatalysierten Organosolv-Aufschlusses der Komponenten Cellulose, Lignin, Hemicellulose und Furfural werden in dieser Arbeit experimentell bestimmt. Basierend auf diesen Daten wird ein Prozess im industriellen Maßstab simuliert und die Herstellkosten der Produkte Glucose, Furfural und Organosolv-Lignin abgeschätzt. Um die Wirtschaftlichkeit eines aluminiumchloridkatalysierten Organosolv-Verfahrens zu beurteilen, werden die Herstellkosten für Glucose mit denen von bereits bestehenden Verfahrensvarianten sowie Konzepten zur Gewinnung von Glucose aus stärkehaltiger Biomasse sowie Lignocellulosen verglichen.

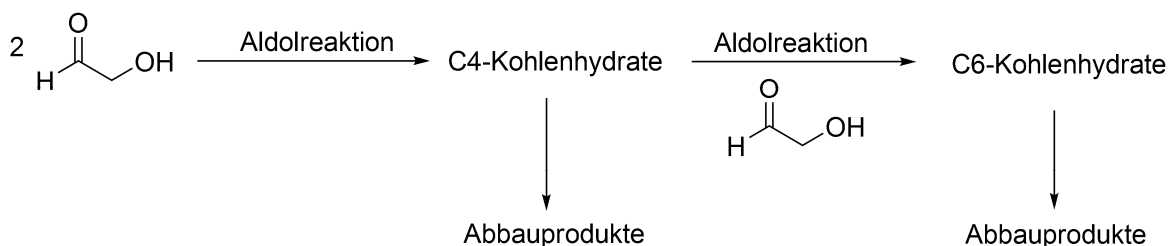
### 3. Zusammenfassende Übersicht der Publikationen

Die zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht in der Projektierung eines industriellen aluminiumchloridkatalysierten Organosolv-Prozesses. Dazu wurden fünf einzelne Publikationen angefertigt, die alle einen Beitrag zur Projektierung leisten (Abb. 13).



**Abb. 13:** Vorgehensweise zur Projektierung eines aluminiumchloridkatalysierten Organosolv-Prozesses.

Da Aluminiumchlorid in wässriger Lösung zu Salzsäure und Aluminiumkomplexen zerfällt, wird die katalytische Aktivität der Aluminiumionen im Vergleich zur Salzsäure in der Publikation [I] herausgearbeitet. Die Resultate stehen zwar in keinem Zusammenhang mit der Prozesssimulation, jedoch sind sie von enorm hoher Bedeutung für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Aluminiumchlorid ist deutlich teurer als Salzsäure. Im Fall, dass die Aluminiumionen keine oder nur geringe katalytische Aktivität aufweisen, wäre es von ökonomischem Vorteil direkt die Salzsäure als Katalysator zu verwenden. In der Publikation „Catalytic effect of aluminium chloride on the example of the conversion of sugar model compounds“ wird nachgewiesen, dass die Aluminiumionen einen ganz entscheidenden Beitrag zur Isomerisierung von Aldosen zu Ketosen während des Umsatzes von Kohlenhydraten zu Furanen leisten. Der entscheidende Schritt für die Isomerisierung ist die Bildung eines Enols (Abb. 12). Ein Enol bzw. ein Enolat ist zwingend erforderlich um mit einem Aldehyd oder einem Keton ein Aldolprodukt zu bilden. In den Arbeiten der Publikation [I] werden mit der Zuckermodellsubstanz Glycolaldehyd, dem einfachsten Hydroxyaldehyd, Versuche in rein wässrigen Medien sowohl mit Salzsäure als auch mit Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführt. Eine



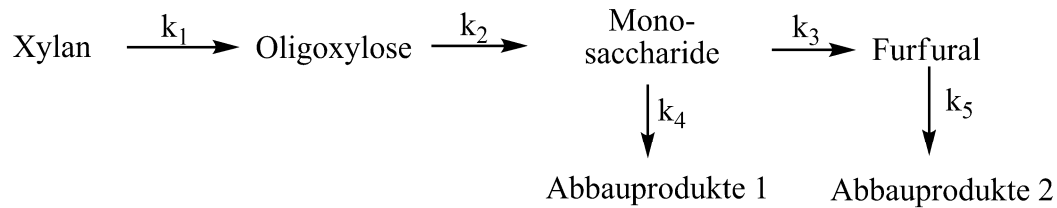
**Abb. 14:** Reaktionsschema der Umsetzung von Glycolaldehyd zu C<sub>4</sub>- sowie C<sub>6</sub>-Kohlenhydraten.

Aldolreaktion von Glycolaldehyd mit sich selber führt zu Tetrosen, welche weiterhin mit einem Molekül Glycolaldehyd zu Hexosen aldolisieren können (**Abb. 14**). Um die Aldolprodukte quantitativ bestimmen zu können werden zunächst die Abbauprodukte der C<sub>4</sub>- sowie C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate isoliert und identifiziert. Sowohl Brönsted- als auch die Lewis-Säuren katalysieren die Enolbildung von Carbonylverbindungen. Es ist also zu zeigen, dass aus Glycolaldehyd bei Verwendung von Aluminiumchlorid mehr Aldolprodukte als bei der Verwendung von Salzsäure entstehen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Enolisierung vorwiegend von den Aluminiumionen und weniger von der Salzsäure katalysiert wird. Weiterhin können daraus Rückschlüsse gezogen werden, dass die Bildung von Furfural aus Pentosen entscheidend durch Aluminiumionen katalysiert wird.

Die gewonnenen Kenntnisse aus den Versuchen mit der Modellsubstanz Glycolaldehyd werden in der Publikation [II] auf Lignocellulosen angewandt. Hierbei soll vor allem gezeigt werden, dass bei Verwendung von Aluminiumchlorid anstelle von Salzsäure unter denselben Reaktionsbedingungen (Verhältnis Wasser zu Alkohol, Katalysatorkonzentration, Temperatur, Zeit) mehr Xylulose bzw. mehr Furfural aus Pentosen gebildet wird. Auch wird der Einfluss der Katalysatoren auf die Hydrolyse von Xylan untersucht. In der Literatur gibt es weder mechanistische noch kinetische Details über den lewis-säurekatalysierten Abbau von Polyosen, sodass dazu vor der Durchführung der Organosolv-Experimente keine Vorhersagen getroffen werden können. In der Publikation [II] werden zudem die gewonnenen Organosolv-Lignine charakterisiert. Es werden Unterschiede in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators in der Molmassenverteilung sowie dem Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Hydroxylgruppen der Lignine aufgezeigt.

Nachdem die Fragestellung über den katalytischen Effekt von Aluminiumchlorid auf den Umsatz von Kohlenhydraten geklärt worden ist, wird nun in der Publikation [III] die maximal erreichbare Ausbeute an Furfural während des Organosolv-Aufschlusses von Buchenholz bestimmt. Dazu werden eine Vielzahl von Experimenten in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration, der Reaktionstemperatur- sowie -zeit in Batchautoklaven mit 10 ml Reaktorvolumen durchgeführt. Ein Reaktionsmodell inklusive der Hydrolyse von Xylan, dem Abbau von Monosacchariden, der Bildung

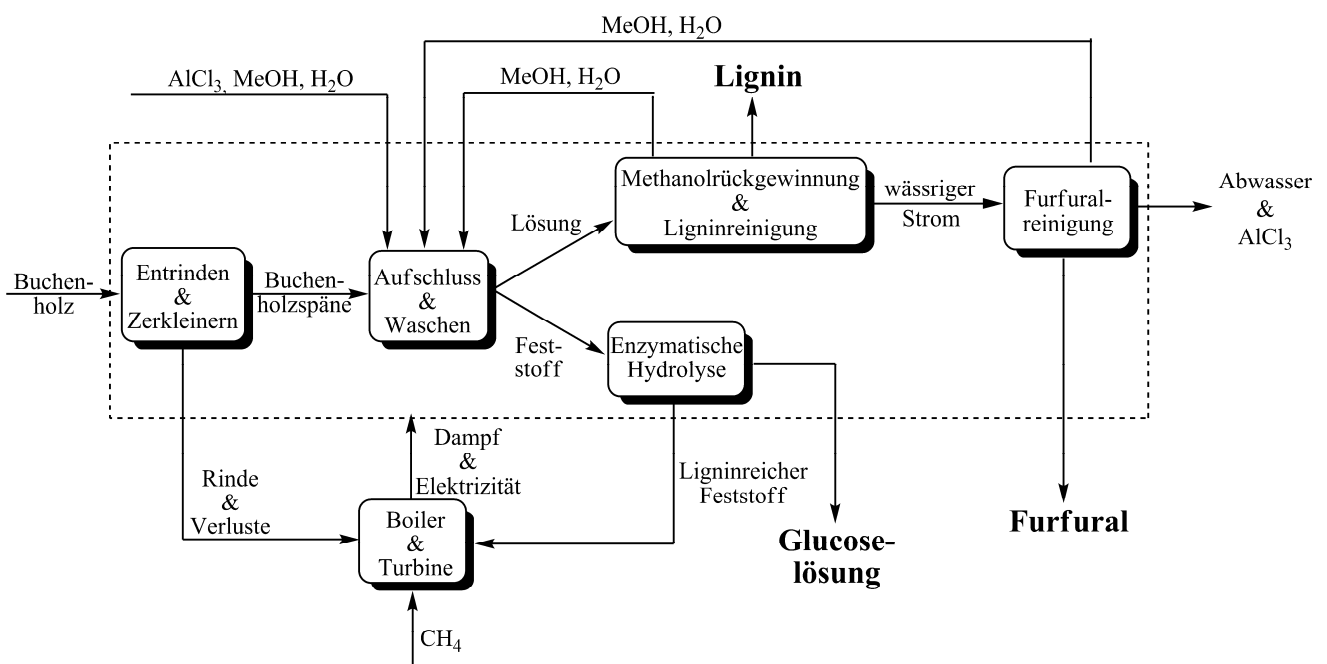
sowie dem Zerfall von Furfural wird aufgestellt und die entsprechenden kinetischen Konstanten bestimmt (**Abb. 15**).



**Abb. 15:** Verwendetes Reaktionsnetz zur Bestimmung der maximal erreichbaren Furfuralausbeute.

Für die Wirtschaftlichkeit des Organosolv-Verfahrens ist es von großer Bedeutung die Produkte Glucose, Organosolv-Lignin sowie Furfural in hohen Ausbeuten zu produzieren. In der Publikation [IV] werden Organosolv-Versuche in einem größeren Maßstab als bei den kinetischen Untersuchungen durchgeführt. Zum einen werden aus diesen Experimenten die Ausbeuten der Produkte Cellulose sowie Organosolv-Lignin bestimmt. Zum anderen wird gezeigt werden, dass das kinetische Modell aus **Abb. 15** das reale Reaktionsverhalten gut beschreibt und die Ausbeuten an Furfural in Abhängigkeit von den Versuchsparametern sowie vom Versuchsmaßstab in sehr guter Näherung vorhergesagt werden können.

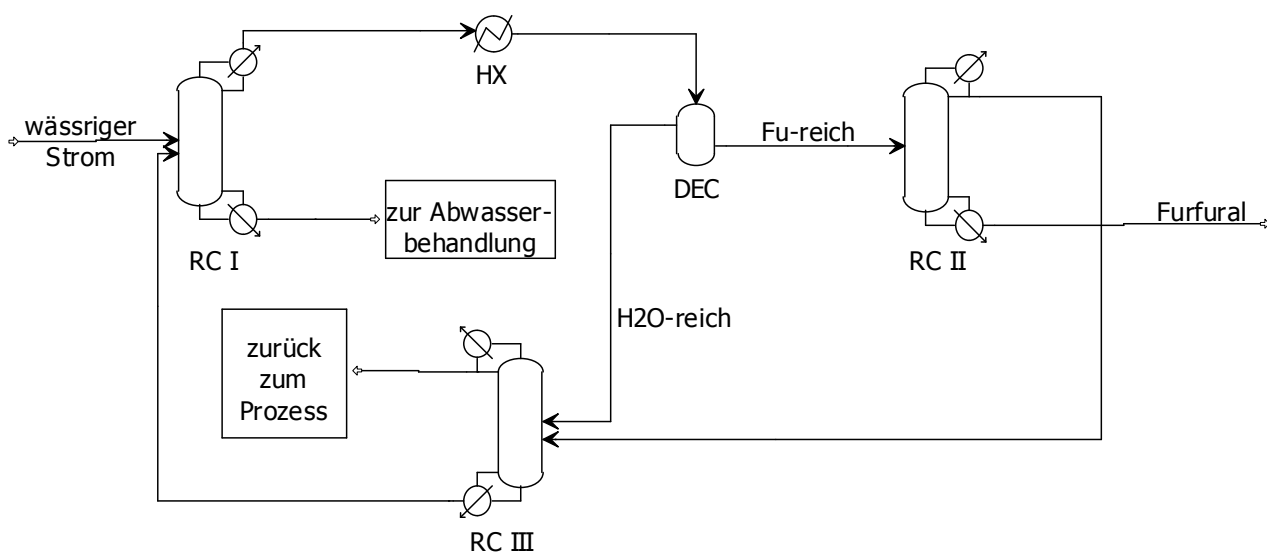
In der Publikation [V] wird ein industrieller Organosolv-Prozess, wie in **Abb. 16** gezeigt, simuliert und die Produktionskosten der Produkte abgeschätzt. Bei der Auslegung der benötigten Apparate der Stufe



**Abb. 16:** Blockdiagramm des simulierten Organosolv-Prozesses. Der Einsatzstoff Buchenholz sowie die Produkte sind fett geschrieben. Der Strom „Feststoff“ besteht hauptsächlich aus Cellulose und Lignin. In dem Strom „Lösung“ sind hauptsächlich Lignin, Furfural, Kohlenhydrate sowie Aluminiumchlorid in einer Mischung aus Methanol und Wasser gelöst.

„Aufschluss & Waschen“ wird sich dabei strikt an die Versuchsparameter sowie Massenbilanzen aus der Publikation [IV] gehalten. Die Stufen „Methanolrückgewinnung & Ligninreinigung“, „Furfuralreinigung“ sowie „Boiler & Turbine“ werden mittels der Computersoftware „Aspen Plus V8.2“ simuliert.<sup>[81]</sup> Die Stufen „Enzymatische Hydrolyse“ sowie „Entrinden & Zerkleinern“ werden basierend auf Literaturresultaten ausgelegt. Die Abwasserbehandlung wird in dieser Arbeit nicht betrachtet. Für die Erstellung der Massenbilanz wird angenommen, dass genauso viel Methanol in der Aufschlussreaktion gebildet wird, wie in dem gesamten Prozess Methanol verbraucht wird.

In dem simulierten Organosolv-Prozess wird die Stufe „Furfuralreinigung“ analog zu existierenden industriellen Reinigungsverfahren ausgelegt (Abb. 17).<sup>[13]</sup> Furfural bildet mit Wasser ein Azeotrop mit Siedepunktminimum. Der Siedepunkt des Azeotrops beträgt bei 1 bar etwa 98 °C, der von reinem Furfural 162 °C. Das Azeotrop setzt sich aus 35 wt.-% Furfural zusammen. Des Weiteren ist die Mischbarkeit der beiden Flüssigkeiten begrenzt. Bei 40 °C besteht die furfuralreiche Phase aus etwa 93 wt.-% Furfural und die wasserreiche Phase aus etwa 9 wt.-% Furfural.<sup>[82]</sup> Die Tatsache, dass die azeotrope Zusammensetzung in einer Mischungslücke liegt wird bei der Reinigung von Furfural ausgenutzt. In der Kolonne RCI wird ein an Furfural angereichertes Gemisch am Kopf der Kolonne abgezogen. Dabei ist es nicht notwendig, dass das Kopfprodukt die azeotrope Zusammensetzung besitzt, sie muss nur innerhalb der Mischungslücke liegen. Anschließend wird gekühlt, da die Mischbarkeit von Furfural und Wasser mit sinkender Temperatur abnimmt, was eine bessere Trennung im Dekanter gewährleistet. Die furfuralreiche Phase wird in der Kolonne RCII entwässert, in dem das Azeotrop als Kopfprodukt entfernt wird. Furfural wird so mit hoher Reinheit und niedrigem Wassergehalt am Sumpf der Kolonne RCII erhalten. Die wasserreiche Phase wird zusammen mit dem Destillat aus RCII zunächst in der Kolonne RCIII von Methanolresten befreit und anschließend zur



**Abb. 17:** Fließbild der Stufe „Furfuralreinigung“. RC: Rektifikationskolonne; HX: Wärmetauscher; DEC: Dekanter.

---

Kolonne RCI rückgeführt. Während der Reinigung von Furfural aus einem Organosolv-Hydrolysat ist es von entscheidender Bedeutung, dass der Zufluss zur Kolonne RCI weniger als 1 wt.-% Methanol enthält. Ist der Anteil an Methanol zu hoch, so würde sich das Destillat nicht in einer Mischungslücke befinden und somit würde es zu keiner Phasentrennung im Dekanter kommen. D.h. im Umkehrschluss müssen bereits in der vorherigen Stufe "Methanolrückgewinnung & Ligninreinigung" mindestens 99,5 % des eingesetzten Methanols aus dem Hydrolysat entfernt werden. Gleichzeitig soll aber auch die Rückgewinnung von Furfural im Hydrolysat hoch gehalten werden. D.h., in der Stufe "Methanolrückgewinnung & Ligninreinigung" soll effektiv, neben der Reinigung von Lignin, Methanol von Furfural getrennt werden. Im Vergleich zum brønstedkatalysierten Organosolv-Aufschluss entstehen bei der Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator deutlich höhere Kosten bei der Methanolrückgewinnung. Im brønstedkatalysierten Aufschluss ist es das Ziel, den Alkohol von schwer flüchtigen Kohlenhydraten zu trennen, wobei im lewissäurekatalysierten Aufschluss der Alkohol von dem relativ niedrig siedenden Azeotrop Wasser/Furfural getrennt werden soll. Dies erfordert höhere Rücklaufverhältnisse in den Rektifikationskolonnen und somit höhere Kosten. Eines der Hauptziele der Simulation eines industriellen aluminiumchloridkatalysierten Organosolv-Prozesses ist es, die Kosten für die Trennung von Methanol und Furfural in der Stufe "Methanolrückgewinnung & Ligninreinigung" zu minimieren.

Der Ersatz von Brønsted-Säuren durch Lewis-Säuren während des Aufschlusses von Lignocellulosen hat sowohl Vor- als auch Nachteile zur Folge. Ein klarer Vorteil ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung der Xylose. Es wird bereits während des Aufschlusses das Wertprodukt Furfural gebildet. Bei brønstedsäurekatalysierten Verfahren müssen die gelösten C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate zunächst gereinigt und anschließend umgesetzt werden, was zu zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten führt. Bei der Verwendung einer Lewis-Säure entfallen diese Kosten. Für die Trennung des Dreistoffgemischs Alkohol/Wasser/Furfural sind jedoch hohe Rücklaufverhältnisse in den Rektifikationskolonnen notwendig, was zu hohen Betriebskosten führt. Bei den brønstedsäurekatalysierten Organosolv-Verfahren können diese Kosten auf ein Minimum reduziert werden, da es sich hierbei lediglich um die Trennung des Zweistoffgemischs Alkohol/Wasser handelt. Ein Einsatz von Lewis-Säuren ist somit nur ökonomisch, wenn die hohen Kosten der Lösungsmittelrückgewinnung durch die Gewinne an Furfural oder Organosolv-Lignin überkompensiert werden.



---

## **4. Kumulativer Teil**

---

In diesem Teil der Arbeit werden die einzelnen Publikationen vorgestellt. Darin werden detaillierte Angaben zu Versuchsdurchführungen gemacht und Ergebnisse dargestellt sowie diskutiert.

## 4.1. „Catalytic effect of aluminium chloride on the example of the conversion of sugar model compounds“

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 402 (2015) 64–70



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/molcata](http://www.elsevier.com/locate/molcata)



## Catalytic effect of aluminium chloride on the example of the conversion of sugar model compounds



Martin Schwiderski<sup>a,\*</sup>, Andrea Kruse<sup>b,1</sup>

<sup>a</sup> Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

<sup>b</sup> University of Hohenheim, Garbenstrasse 9, 70599 Stuttgart, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 November 2014

Received in revised form 18 February 2015

Accepted 21 March 2015

Available online 24 March 2015

#### Keywords:

Carbohydrates

Lewis acid

Brønsted acid

Brønsted base

Furans

$\alpha$ -Hydroxy acids

### ABSTRACT

In this work, the catalytic effect of the Brønsted acid hydrochloric acid, the Brønsted base sodium hydroxide and the Lewis acid  $\text{AlCl}_3$  on the conversion of biomass derived carbohydrates is investigated. On the example of the glycolaldehyde conversion, it is shown that the Lewis acid catalyzes the ketol-endiol-tautomerism, the dehydration, the retro-aldol-reaction and the benzilic-acid-rearrangement. The main products are  $\text{C}_4$ - and  $\text{C}_6$ -carbohydrates as well as their secondary products 2-hydroxybut-3-enoic acid 1 and several furans. Under the same reaction conditions hydrochloric acid catalyzes mainly the dehydration and sodium hydroxide the tautomerism and subsequent aldolization.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In the hydrothermal conversion of lignocellulosic biomass, the catalyst is of special importance for the production of chemicals. Herein, Brønsted acids and bases are often used for catalysis. Using a Brønsted acid as the catalyst, biomass can be direct converted into platform chemicals: in the 1920's, the Quaker Oats process had been patented [1]. Herein, biomass is treated in aqueous media containing sulphuric acid under elevated temperatures for several hours. The acid catalyzes mainly two reactions. First, the hydrolysis of the hemicellulose to xylose and second the triple dehydration of xylose to furfural. The yield of furfural in the Quaker Oats process is limited to about 50% (mol/mol). In recent years, production processes underwent several improvements. In the BIOFINE process, the yield is increased up to 75% (mol/mol) [2]. Furthermore, levulinic acid is formed from the biomass containing cellulose. Furfural and levulinic acid 2 are both important platform chemicals. They are designated under the top ten carbohydrates derived molecules by Bozell and Petersen [3]. However, no industrial application for the production of 5-hydroxymethylfurfural HMF 3 from

glucose or biomass has been established yet. Since, the conversion of glucose to HMF 3 requires severe reaction conditions glucose undergoes several undesired side reactions, especially the formation of humins. Also, the formed HMF 3 tends to hydrolyze to levulinic acid 2 [4].

The conversion of cellulosic biomass using an alkaline catalyst is well investigated in the literature. Often used catalysts are sodium hydroxide and calcium hydroxide. Starting from cellulose, the main reaction products are organic acids including oxalic, acetic, formic, lactic and succinic acid. Herein, high catalyst dosages of about 1 g catalyst per g biomass and elevated temperatures above 160 °C are required for the conversion. A good overview of the direct conversion of cellulose using alkaline catalysts is given by Knill and Kennedy [5]. At comparable catalyst loadings but lower temperatures cellulose is not converted, but most of the lignin is removed. This makes the cellulose more accessible for the enzymatic hydrolysis to glucose [6–8]. Following, the glucose solution can be fermented to platform chemicals [3].

The use of metal salts for the catalytic conversion of biomass to furans as well as levulinic acid is also investigated in the literature. Herein, it is shown that multivalent metal ions, especially chromium(III), copper(II), iron(III) and aluminium(III) salts catalyze the conversion of hemicellulose and cellulose [9,10]. On the example of the Sn-beta-catalyst, it is shown that metal ions also catalyze the isomerization of aldoses to ketoses [11]. The dehydration of the formed ketoses to furans is much faster than the dehydration of

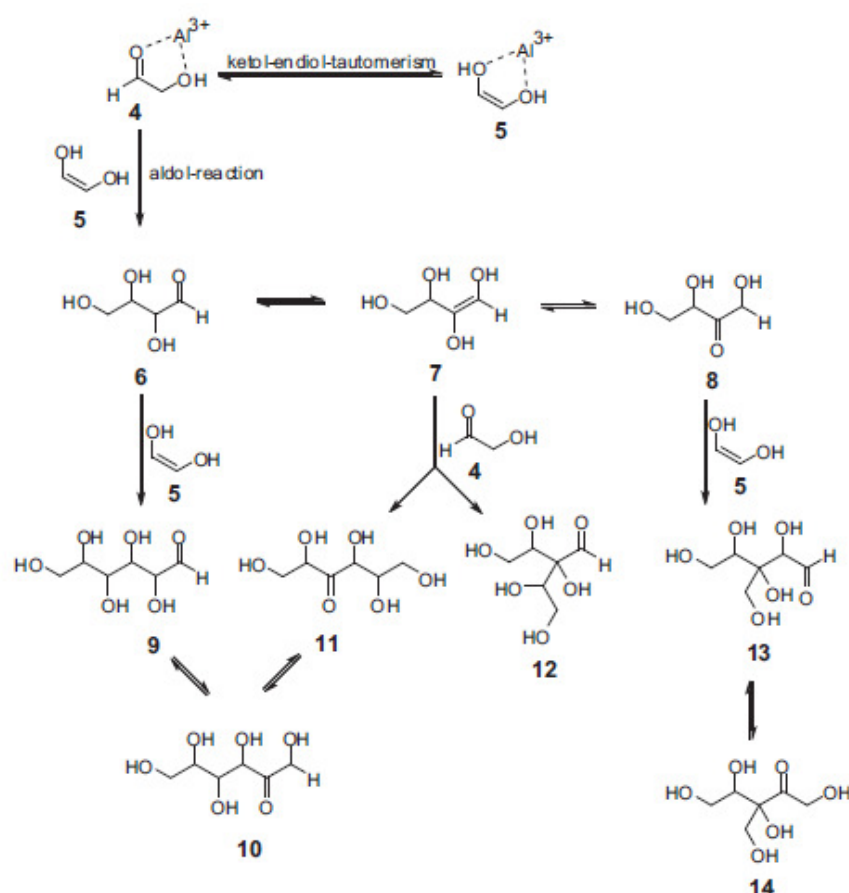
\* Corresponding author. Tel.: +49 721 608 26511; fax: +49 721 608 22244.

E-mail addresses: [martin.schwiderski@kit.edu](mailto:martin.schwiderski@kit.edu) (M. Schwiderski),

[Andrea.Kruse@uni-hohenheim.de](mailto:Andrea.Kruse@uni-hohenheim.de) (A. Kruse).

<sup>1</sup> Tel.: +49 711 459 24700; fax: +49 711 459 24702.

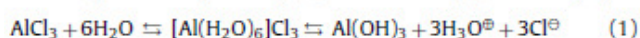




**Scheme 1.** Formation of C<sub>4</sub>- and C<sub>6</sub>-carbohydrates starting from glycolaldehyde 4.

the corresponding aldoses. However, tin containing catalysts are not effective on the dehydration, thus a Brønsted acid needs to be added. A mixture of the tin-beta-catalyst and HCl leads to quite good yields of furfural or HMF 3 starting from xylose or glucose, respectively [12]. Using aluminium chloride in pulping processes of lignocellulosic biomass furfural is obtained without addition of any Brønsted acids. At a temperature of 120 °C and pure water as the solvent furfural yields below 5% are achieved [13]. Using a solvent mixture like THF/water or ethanol/water and higher temperatures, the furfural yield increases up to about 50% [14,15]. One of the major byproducts of the conversion of C<sub>5</sub>- and C<sub>6</sub>-carbohydrates using metal ion catalysts is lactic acid [14,16].

The metal salt aluminium chloride plays a special role. After dissolving in water, the formed hexahydrate hydrolyzes furthermore. Many hydrolysis products are suggested in the literature. A good overview is given by Bottero et al. [17]. The hydrolysis products are strongly dependent on the pH of the solution [18,19]. However, all of these hydrolysis reactions lead to similar products. On the one hand, hydrochloric acid is released, on the other hand, a complex consisting of one or more aluminium ions (in one special case 13 aluminium ions are coordinated to 4 oxygen ions) coordinated to aqua- and hydroxyl ligands is formed. Due to these structural similarities, the hydrolysis of aluminium chloride will be discussed according to the simplified Eq. (1) in the following part of this paper.



In this work, the catalytic effect of AlCl<sub>3</sub> is investigated on the example of the conversion of the sugar model compounds

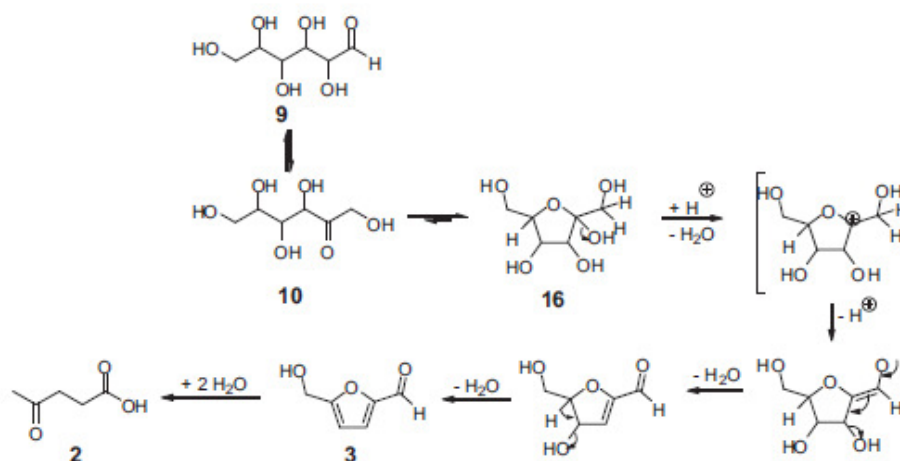
fructose, methylglyoxal and glycolaldehyde. Since, AlCl<sub>3</sub> decomposes in aqueous solution to hydrochloric acid and the hydroxyl compound, the catalytic effect is compared to those of HCl and NaOH. Of special interest is the ability to catalyze the keto-enol-tautomerism, the dehydration, the retro-aldol-reaction and the benzilic-acid-rearrangement. These reactions are the most common ones in the conversion of carbohydrates.

## 2. Reactions of carbohydrates – literature overview

### 2.1. Enolisation and aldolisation of glycolaldehyde

The formose reaction starting with formaldehyde is a well investigated reaction in the literature. Herein, Ca(OH)<sub>2</sub> is often used as the catalyst and the reaction is carried out at room temperature [20–22]. A cascade of aldol-reactions leads to a mixture of straight- and branched- chain C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>-carbohydrates. In the recent literature, it is shown that also metal ions like the bivalent zinc or the tetravalent tin are able to catalyze aldol reactions starting from glycolaldehyde 7 to form higher carbohydrates [23,24]. Due to their Lewis acid- character, multivalent metal ions coordinate multiple OH- bonds and stabilize the transition state of enols. In this work, the trivalent aluminium ions are used as the catalyst. In Scheme 1, the possible aldol-reactions starting from glycolaldehyde are shown. The key step is the enolisation of glycolaldehyde 4 to the enediol 5 and the subsequent aldolization to form aldotetroses 6. The aldotetroses 6 can isomerize to the corresponding enols 7 and to tetrols 8. Thus, there is a variety of aldol- reactions possible.





**Scheme 2.** Reaction mechanism of the formation of HMF **3** starting from an aldohexose **9**.

As can be seen in Scheme 1, possible reaction products are straight-chain aldohexoses **9**, ketohexoses **10** and 3-keto-hexoses **11**. Also branched-chain C<sub>6</sub>-carbohydrates **12–14** can be formed, however, they are not reported in the literature yet. The formation of octoses is also possible but it is not part of the investigation in this work.

### 2.2. Dehydration of C<sub>6</sub>-carbohydrates – formation of furans

There are several mechanisms of the formation of HMF **3** from aldohexoses **9** or one of their tautomers postulated [25]. However, the isomerisation of the aldose **9** to the ketose **10** and then triple dehydration seems to be the dominant reaction path (Scheme 2) [26]. One widely accepted mechanism is the dehydration starting from a ketohexose **10**. The first step is the isomerisation to a furanose **16**. The next step is Brønsted acid catalyzed. Protonation and dehydration of the hemiacetal hydroxyl group at C<sub>2</sub> lead to a tertiary carbenium ion. Subsequent deprotonation and double dehydration lead to HMF **3**. As already mentioned HMF **3** is an intermediate and it tends to hydrolyze to levulinic acid **2**.

Considering these facts, the open chained carbohydrates **11–14** first isomerize to their corresponding furanoses **17–20**. Herein, there are two possibilities to form a five membered ring for the carbohydrate **13** leading to the furanoses **18** and **19**. All the furanoses dehydrate in an analogue mechanism as the furanose **16**. The initial step is the dehydration of the highest substituted alcohol to form a tertiary carbenium ion followed by deprotonation and two consecutive dehydrations in the ring to form 1-(furan-2-yl)-2-hydroxyethanone **21**, 1-(furan-3-yl)-2-hydroxyethanone **22**, 2-(hydroxymethyl)-3-furaldehyde **23**, 3-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde **24** (Scheme 3).

### 2.3. Benzilic acid rearrangement

The mechanism of the benzilic acid rearrangement starting from glyceraldehyde is postulated in the literature. Herein, zinc sulphate is used as the catalyst and the main reaction product is lactic acid [16]. Applying this mechanism on the conversion of tetroses and aluminium chloride as the catalyst, the acid **1** is formed (Scheme 4). The first step is the ketol-enol-tautomerism of aldotetroses **6** followed by two dehydration steps of the enols **7** to form vinylglyoxal **25**. Aluminium chloride decomposes in aqueous solutions into aluminium hydroxide Al(OH)<sub>3</sub> and hydrochloric acid HCl. In the next step, these OH- groups function as nucleophiles and attack the aldehyde carbon. Subsequent hydride shift and hydrolysis lead to the acid **1**.

## 3. Materials and methods

Glycolaldehyde-dimer (98%), aqueous methylglyoxal solution (~40%), D-fructose (p.a.), water free aluminium chloride (p.a.), HMF (p.a.) were purchased from "Sigma-Aldrich". Aqueous hydrochloric acid (0.1 M), aqueous sodium hydroxide (0.25 M), both with a purity of p.a. were purchased from "Merck".

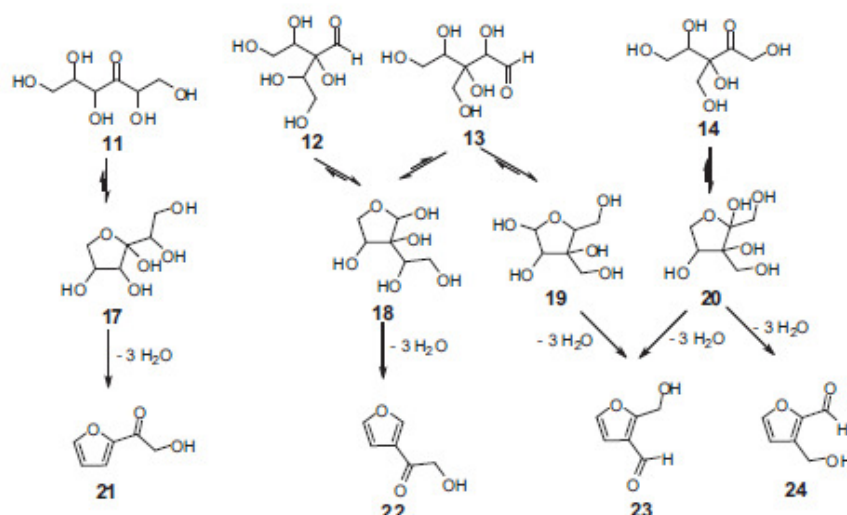
### 3.1. General procedure

In separate volumetric flasks 2.4 g (20 mmol) glycolaldehyde-dimer, 6.15 ml (40 mmol) methylglyoxal-solution, 7.2 g (40 mmol) D-fructose and 0.27 g (2 mmol) aluminium chloride were dissolved in 100 ml water. The resulting concentrations of the sugar compounds were 0.4 M and of aluminium chloride 0.02 M. Before use, the solutions were stirred over night. As the reactor steel autoclaves with 10 ml volume were used. Then 3 ml of the sugar compound solution and 3 ml of the AlCl<sub>3</sub>-solution or 1.8 ml 0.1 M (0.18 mmol) HCl and 1.2 ml water or 0.24 ml 0.25 M (0.06 mmol) NaOH and 2.76 ml water were added. The initial concentrations for all experiments were 0.2 M glycolaldehyde-monomer or methylglyoxal or D-fructose and 0.01 M AlCl<sub>3</sub> or 0.01 M NaOH or 0.03 M HCl. Then, the reactor was placed in a GC-oven and heated up for different heating rates. When the oven reached the desired temperature, the time was set to be zero. Therefore, only the time at this temperature was called "reaction time" here. During the reaction, the autoclave was mechanically turned with 20 rpm. After the desired reaction time, the oven was cooled down and the autoclave was left in the oven. After cooling down the product, solution was poured into a 10 ml volumetric flask and the reactor was washed twice with 2 ml water.

### 3.2. Isolation of the products

As the reactor a non stirred steel autoclave with 500 ml volume was used. The reaction solution was prepared by adding 100 ml 0.4 M aqueous glycolaldehyde to 100 ml 0.02 M aqueous AlCl<sub>3</sub>-solution. The mixture was stirred with a spatula for 1 min. Then the reactor was sealed and placed in a GC-oven. The oven was heated to 170 °C and the reaction time was 60 min. After cooling down the product, solution was three times extracted with 200 ml dichloromethane. The organic layer was dried over magnesium sulphate, concentrated and purified over a column using mesoporous silica as the stationary phase and ethylacetate/cyclohexane (1:1 = v/v) as the solvent. Following furans could be isolated: 1-(furan-3-yl)-2-hydroxyethanone **22** (R<sub>F</sub> = 0.48): <sup>1</sup>H





**Scheme 3.** Formation of furans from open chained hexoses via furanose intermediates.

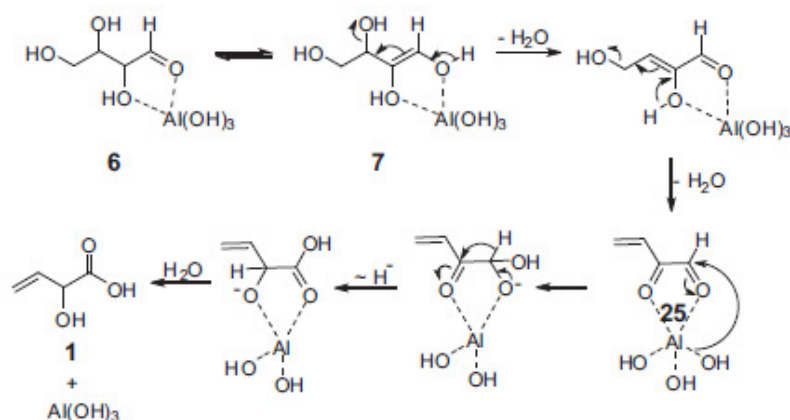
NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.11 (m, 1-H<sub>1</sub>), 7.52 (m, 2-H<sub>1</sub>), 6.81 (m, 3-H<sub>1</sub>), 4.65 (s, 4-H<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 147 (1-C), 145 (2-C), 108 (3-C), 66 (4-C), 194 (q-C), 124 (q-C) ppm. **2-(Hydroxymethyl)-3-furaldehyde 23** (*R<sub>f</sub>* = 0.42): <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.00 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.41 (d, 2-H<sub>1</sub>), 6.80 (d, 3-H<sub>1</sub>), 4.88 (s, 4-H<sub>2</sub>) ppm. <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 2.0 Hz. <sup>13</sup>C NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 187 (1-C), 142 (2-C), 110 (3-C), 57 (4-C), 162 (q-C), 123 (q-C) ppm. **3-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde 24** (*R<sub>f</sub>* = 0.32): <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.83 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.64 (d, 2-H<sub>1</sub>), 6.62 (d, 3-H<sub>1</sub>), 4.82 (s, 4-H<sub>2</sub>) ppm. <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 1.6 Hz. <sup>13</sup>C NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 181 (1-C), 148 (2-C), 113 (3-C), 57 (4-C), 150 (q-C), 138 (q-C) ppm. **5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde HMF 3** (*R<sub>f</sub>* = 0.26): <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.61 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.24 (d, 2-H<sub>1</sub>), 6.54 (d, 3-H<sub>1</sub>), 4.74 (s, 4-H<sub>2</sub>) ppm. <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 3.5 Hz. The remaining extracted aqueous phase was adjusted with 0.25 M NaOH- solution to a pH of 10 and three times extracted with 200 ml diethylether. The diethylether layers were discarded. Then the aqueous phase was adjusted with 1 M HCl- solution to a pH of 2 and again three times extracted with 200 ml diethylether. The combined organic phases were dried over magnesium sulphate and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting yellow solid was identified as **2-hydroxybut-3-enoic acid 1**. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O):  $\delta$  = 4.69 (ddd, 1-H<sub>1</sub>), 5.21 (ddd, 2-H<sub>1</sub>), 5.48 (ddd, 3-H<sub>1</sub>), 6.04 (ddd, 4-H<sub>1</sub>) ppm. <sup>2</sup>J<sub>2,3</sub> < 2.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,4</sub> = 4.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,4</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 17.2 Hz,

<sup>4</sup>J<sub>1,2</sub> < 2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> < 2 Hz. <sup>13</sup>C NMR (250 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O):  $\delta$  = 71 (1-C), 118 (2,3-C), 133 (4-C), 176 (q-C) ppm. The <sup>1</sup>H NMR-spectra of the identified compounds are shown in supplement Fig. S1–S5. The <sup>13</sup>C-signals were assigned with their corresponding 2D-NMR-spectra (HMQC, HMBC).

### 3.3. Analytical methods

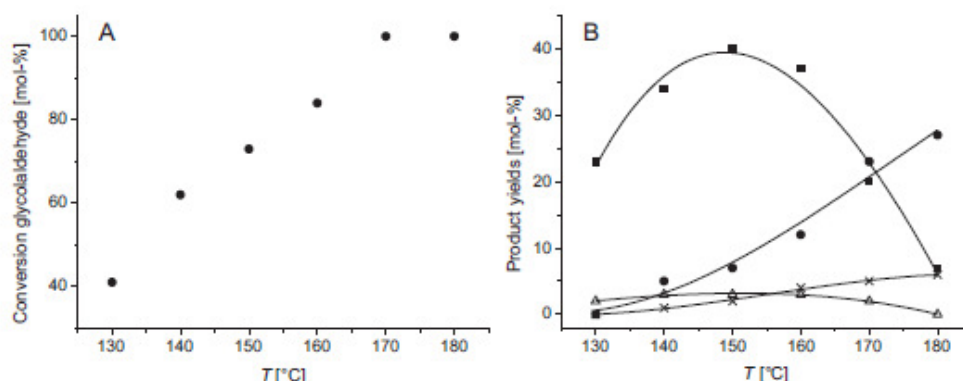
Glycolaldehyde **4**, methylglyoxal, levulinic acid **2** and 2-hydroxybut-3-enoic acid **1** were measured using HPLC on a Merck Hitachi device. The column is Aminex® HPX-87H. The eluent is aqueous 0.004 M sulphuric acid, the flow rate is 0.5 ml min<sup>-1</sup> and the temperature 60 °C. Glycolaldehyde **7** and methylglyoxal were quantified using an RI-detector, the acid **1** using an UV-vis-detector at a wavelength of 210 nm and levulinic acid **2** at a wavelength of 280 nm. Furans were also measured using HPLC on a Merck/Hitachi-device. It is a "Hypersil ODS" column. The mobile phase is a 9:1 (v:v)- mixture of acetonitrile and water with a flow rate of 0.5 ml min<sup>-1</sup>, the temperature is 30 °C. The samples are detected with an UV-vis- detector at a wavelength of 290 nm. Before measuring on HPLC basic samples were adjusted to a pH of 2 and acidic samples were measured directly.

Calibration of the furans (except HMF **3**) and the acid **1** was done as following described: a small portion of the puri-



**Scheme 4.** AlCl<sub>3</sub> catalyzed reaction mechanism of the formation of 2-hydroxybut-3-enoic acid **1**.





**Fig. 1.** (A) Conversion of glycolaldehyde 7 and (B) product yields: ■ C<sub>4</sub>-carbohydrates, △ C<sub>6</sub>-carbohydrates, ● 2-hydroxybut-3-enoic acid 1, × Furans. Reaction conditions:  $c_{0,\text{glycolaldehyde}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $c_{0,\text{AlCl}_3} = 0.01 \text{ M}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ ml}$ ,  $T = 170^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .

fied compounds was dissolved in 0.2 ml D<sub>2</sub>O and 0.2 ml of 3-(trimethylsilyl)-2,2',3,3'-tetradeuteriopropionic acid TMSP-d<sub>4</sub> in D<sub>2</sub>O ( $c_{\text{TMSP}} = 6.34 \text{ g l}^{-1}$ ) was added. A <sup>1</sup>H NMR-spectrum was measured. Then three dilutions with water were made and measured on the HPLC- devices. HMF 3 was calibrated using commercial available substance.

Carbohydrates were quantified as their alditol acetates. The derivatisation procedure is described elsewhere [27]. Basic samples were derivatised directly and acidic samples were adjusted to a pH of 10. Xylose was added as an internal standard. Quantitative measurements of the carbohydrates were carried out on an Agilent GC 6890 on a Resteck 13323 column. The carrier gas is helium with a flow rate of  $1.4 \text{ ml min}^{-1}$ . The injection temperature is  $35^\circ\text{C}$  and the GC-oven is heated to  $280^\circ\text{C}$  within 10 min. The split is 30.8:1 and the FID temperature  $310^\circ\text{C}$ . GC-MS- analysis is carried out on a Trace Ultra GC coupled with a DSQ II quadrupole MS detector from the Thermo Scientific. The samples are measured at  $250^\circ\text{C}$  (injector temperature) on a 25-m ULTRA 2 silica column ((5% phenyl)-methylpolysiloxane) from Agilent Technologies. A constant gas flow rate of  $1 \text{ ml min}^{-1}$  with the following temperature program are applied: initial temperature  $40^\circ\text{C}$ , increased at  $6^\circ\text{C min}^{-1}$  to  $200^\circ\text{C}$ , further increased with  $8^\circ\text{C min}^{-1}$  to a final  $300^\circ\text{C}$ , kept for 5 min. The MS detector is operated in positive ionization mode at 70 eV with an ion source temperature of  $200^\circ\text{C}$ . A GC-chromatogram and the mass spectra of the carbohydrates are shown in supplement Fig. S6–S14.

## 4. Results and discussion

### 4.1. AlCl<sub>3</sub> catalyzed conversion of glycolaldehyde at various temperatures

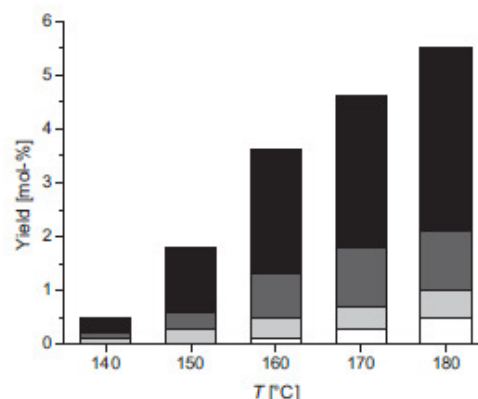
In this section, the conversion of glycolaldehyde 4 using AlCl<sub>3</sub> as the catalyst is discussed. Therefore, the simplified reaction scheme including the main reactions aldolisation, dehydration and the benzilic acid rearrangement is shown in Scheme 5. In Fig. 1A, the conversion of glycolaldehyde 4 and in Fig. 1B, the product yields at various temperatures are shown. At  $130^\circ\text{C}$ , the conversion of glycolaldehyde 7 is 41% and at  $170^\circ\text{C}$  and higher temperatures it is completely converted. At  $130^\circ\text{C}$  besides glycolaldehyde 4 only C<sub>4</sub>- and C<sub>6</sub>-carbohydrates are found in the product mixture. The C<sub>4</sub>-carbohydrates achieve a maximum yield of 40% at a temperature of  $150^\circ\text{C}$ . The C<sub>6</sub>-carbohydrates are in the whole temperature range from  $130^\circ\text{C}$  to  $180^\circ\text{C}$  with maximum 3% less concentrated. Herein, no branched- chain carbohydrates can be detected. At  $180^\circ\text{C}$ , no C<sub>6</sub>-sugars are found at all. The secondary products of the carbohydrates are present at  $140^\circ\text{C}$  for the first time. With increasing

temperature their yield is also increasing. At temperatures above  $170^\circ\text{C}$ , the acid 1 is the main product. The yield of the furans is with below 6% low. Their distribution is shown in Fig. 2.

With the results shown on Fig. 2, the reaction schemes 1, 3 and 4 will be discussed. The yield of HMF 3 compared to the other furans is at every temperature low and furan 21 is not found at all. Except the aldohexose 9, all carbohydrates are able to form a furanose ring which is suitable for the dehydration to furans. Thus an isomerisation of the aldose 9 to the ketose 10 is required to form HMF 3. The low yield of HMF 3 and that exclusively straight- chain carbohydrates are found lead to the assumption that the isomerisation of C<sub>6</sub>-carbohydrates is the rate limiting step in the formation of furans. The isomerisation of 10 to 11 is more unlikely and thus no furan 21 is formed. Another possibility to produce carbohydrate 11 and thus furan 21 is the aldolisation of the C<sub>4</sub>-enol 7 and glycolaldehyde 4. However, in a competitive reaction the enol 7 dehydrates to form vinylglyoxal 25. Probably, the dehydration is much faster and the sugar 11 and thus furan 21 are not present. The carbohydrate 13 is able to dehydrate without further isomerisation to any tautomers. That's why in the whole temperature range the secondary products 22 and 23 are the most present furans in the product mixture.

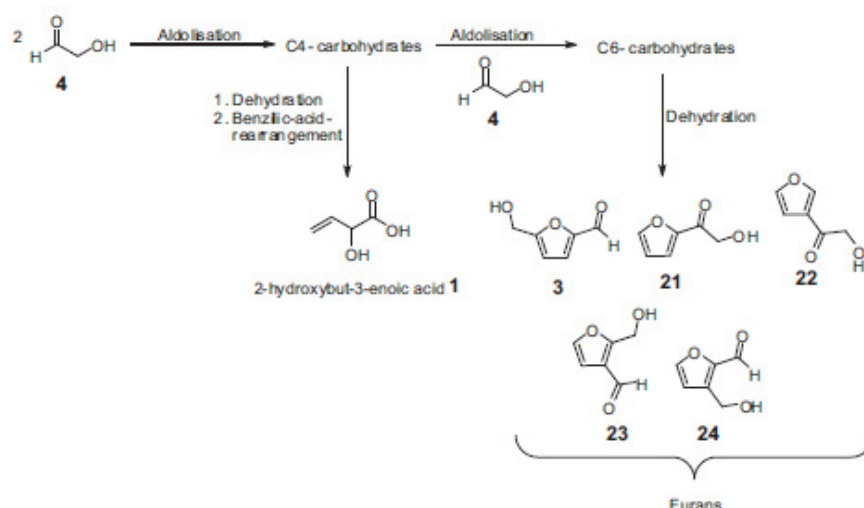
### 4.2. Conversion of glycolaldehyde using different catalysts

Aluminium chloride AlCl<sub>3</sub> decomposes in aqueous solutions to aluminium hydroxide Al(OH)<sub>3</sub> and hydrochloric acid HCl. The cat-



**Fig. 2.** Furan yields in dependency of the reaction temperature. Reaction conditions:  $c_{0,\text{glycolaldehyde}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $c_{0,\text{AlCl}_3} = 0.01 \text{ M}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ ml}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ . ■ furan 22, ■ furan 23, ■ furan 24, □ HMF 3.





**Scheme 5.** Simplified reaction scheme of the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed conversion of glycolaldehyde **4**.

**Table 1**

Conversion of glycolaldehyde **7** and product yields using different catalysts. Reaction conditions:  $c_{\text{glycolaldehyde}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ ml}$ ,  $T = 170^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .

Entry	Catalyst	Conversion glycolaldehyde <b>4</b> [mol-%]	Yield $\text{C}_4$ -carbohydrates [mol-%]	Yield acid <b>1</b> [mol-%]	Yield $\text{C}_6$ -carbohydrates [mol-%]	Yield furans [mol-%]
1	none	34%	8%	0	Traces	0
2	0.03 M HCl	51%	12%	0	Traces	0
3	0.01 M NaOH	100%	20%	0	27%	Traces
4	0.01 M $\text{AlCl}_3$	100%	20%	23%	2%	5%

alytic effect of aluminium ions compared to the effect of a Brønsted acid HCl and a Brønsted base sodium hydroxide NaOH is examined. Therefore the conversion of glycolaldehyde **4** using these three catalysts is investigated (Table 1).

The non catalyzed (entry 1) and the HCl catalyzed (entry 2) reaction show a similar product distribution. The conversion of glycolaldehyde **4** and the yield of  $\text{C}_4$ -carbohydrates in entry 2 are just slightly higher than in entry 1. In both cases  $\text{C}_6$ -carbohydrates are formed just in traces and no acid **1** and no furans are formed. In the  $^1\text{H}$  NMR-spectrum of the extracted product solution of entry 2 (Supplement Fig. S15) just glycolaldehyde **4** in its monomeric form can be determined.

Using NaOH (entry 3) as the catalyst glycolaldehyde **4** is fully converted. The main products are  $\text{C}_4$ - and  $\text{C}_6$ -carbohydrates. The distribution of the  $\text{C}_6$ -carbohydrates is about 75% straight-chain and 25% branched-chain (Supplement Fig. S6 and Fig. S7). In entry 3 no acid **1** is present and just HMF **3** is formed in traces.

Also, in the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed reaction (entry 4) glycolaldehyde **4** is fully converted. The main products using  $\text{AlCl}_3$  as the catalyst are tetroses and the acid **1**. The  $\text{C}_6$ -carbohydrates are the minor products, the main part of them is further converted to furans.

Evaluating these results, it can be concluded that both  $\text{AlCl}_3$  and NaOH are efficient catalysts for the enolisation and subsequent aldolization. In the case of using HCl, there is just a minor catalytic

effect of the enolisation of glycolaldehyde **4**. Furthermore,  $\text{AlCl}_3$  catalyzes the dehydration of the formed carbohydrates, whereas in the NaOH catalyzed reaction just traces of the dehydration products are formed.

#### 4.3. Conversion of fructose

On the example of the fructose conversion, the ability of HCl, NaOH and  $\text{AlCl}_3$  to catalyze the dehydration, the retro-aldol-reaction and the benzilic acid rearrangement is investigated. The results are given in Table 2.

In the case of using HCl, fructose is completely converted after 60 min reaction time. The yield of the dehydration products (HMF **3** and the secondary product levulinic acid **2**) is 74%. No retro-aldol-products like dihydroxyacetone, glyceraldehyde, methylglyoxal or lactic acid are formed.

In the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed reaction fructose is also completely converted and the yield of the dehydration products is 42%. In this reaction a quite high amount of 27% of lactic acid is produced. Lactic acid derives from the retro-aldol-products dihydroxyacetone or its isomer glyceraldehyde. Double dehydration leads to methylglyoxal and a benzilic acid rearrangement to the final product lactic acid. This mechanism is equal to the one shown in Scheme 4.

**Table 2**

Conversion of fructose and product yields using different catalysts. Reaction conditions:  $c_{\text{fructose}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ ml}$ ,  $T = 170^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ .

Entry	Catalyst	Conversion fructose [mol-%]	Yield HMF <b>3</b> [mol-%]	Yield levulinic acid <b>2</b> [mol-%]	Yield lactic acid [mol-%]
1	0.03 M HCl	100%	11%	63%	0
2	0.01 M NaOH	54%	11%	0	0
3	0.01 M $\text{AlCl}_3$	99%	13%	29%	27%



**Table 3**

Conversion of methylglyoxal and product yields using different catalysts. Reaction conditions:  $c_{0,\text{methylglyoxal}} = 0.2 \text{ M}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ ml}$ ,  $T = 170^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ .

Entry	Catalyst	Conversion methylglyoxal [mol-%]	Yield lactic acid [mol-%]
1	0.03 M HCl	29%	0
2	0.01 M NaOH	100%	0
3	0.01 M $\text{AlCl}_3$	100%	87%

If glucose is used as the starting material much more HMF 3 is produced, if  $\text{AlCl}_3$  is used as the catalyst [14]. Although HCl is a very efficient catalyst for dehydration reactions, it fails to enolize and isomerize glucose to fructose. Aluminium chloride decomposes in aqueous solutions to triaquatrihydroxyaluminium and hydrochloric acid. The aluminium ions catalyze the isomerisation to fructose and the hydrochloric acid the dehydration to HMF 3.

NaOH has the weakest effect on both the conversion and HMF 3 yield. Just 54% of the initial fructose is converted and the yield of the dehydration products is 11%. Conspicuous is that the secondary product levulinic acid 2 is not formed. Also, no retro-aldol-products are detected. In the literature, it is shown that Brønsted bases are effective catalysts for the retro-aldol-reaction and the benzilic-acid-rearrangement to form lactic acid from  $\text{C}_6$ -carbohydrates. Treating an aqueous glucose solution containing  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at the boiling point, on the one hand lactic acid is formed with a yield of 26%. On the other hand, cyclic enols and phenols are found in the product solution [28]. That means an alkaline catalyst is efficient for the retro-aldol-reaction. Next to the benzilic acid rearrangement to form lactic acid other reactions such as recombination, aldol-condensation and cyclisation to form cyclic compounds take place [29]. In this work, it is shown that at higher temperatures also the dehydration of  $\text{C}_6$ -carbohydrates to form HMF 3 plays an important role. But the effect of the dehydration of NaOH is low compared to HCl and  $\text{AlCl}_3$ .

#### 4.4. Conversion of methylglyoxal

To form the acid 1 or lactic acid, an enolization step of the  $\text{C}_4$ - or  $\text{C}_3$ -carbohydrates is necessary (Scheme 4). To form lactic acid from  $\text{C}_6$ -carbohydrates, the retro-aldol-reaction to form  $\text{C}_3$ -carbohydrates is additionally needed. In the previous results, it is shown that there is either just a weak or no catalytic effect of HCl on the enolisation and retro-aldol-reaction. To prove the ability of HCl, to catalyze the benzilic acid rearrangement additional experiments of the conversion of methylglyoxal are done. The results are shown in Table 3. The  $\text{AlCl}_3$  catalyzed conversion is completely and leads to a high yield of 87% of lactic acid. Also, in the NaOH catalyzed reaction methylglyoxal is completely converted. However, no lactic acid is formed. As mentioned above at higher temperatures other reactions than the benzilic acid rearrangement are favoured. The effect of HCl on the reaction is weak. Just 29% of methylglyoxal is converted and no lactic acid is formed.

#### 5. Conclusion

In this work, the catalytic effect of NaOH, HCl and  $\text{AlCl}_3$  on the example of the conversion of glycolaldehyde 4, fructose and methylglyoxal is investigated. It is shown that the Brønsted acid catalyzes the dehydration but it has a weak effect on the ketol-endiol-tautomerism, retro-aldol-reaction and the benzilic-acid-rearrangement. The catalytic effect of the Brønsted base is opposite. It is a weak dehydration catalyst but it mostly catalyzes

the tautomerism. Aluminium chloride combines the catalytic properties of a Brønsted acid and a Brønsted base. All the previously mentioned reactions are catalyzed by the Lewis acid.

In view of biorefineries, especially in the production of the platform chemical 5-Hydroxymethylfurfural 3, Brønsted bases are not suitable because of their low dehydration ability on carbohydrates. If inulin containing biomass, such as Jerusalem artichoke or chicory roots, is used as the starting material Brønsted acids are very effective catalysts for the formation of HMF 3. However, Brønsted acids fail in the direct conversion of cellulosic biomass to HMF 3 because of their missing ability to catalyze the tautomerism of glucose to fructose. Since the Lewis acid  $\text{AlCl}_3$  catalyzes both, the tautomerism and the dehydration, it is an effective catalyst for the direct conversion of cellulose to platform chemicals. But  $\text{AlCl}_3$  also catalyzes the retro-aldol-reaction and the benzilic-acid-rearrangement. Both are undesired side reactions. Thus there are extensive kinetic studies required to optimize the yield of HMF 3.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by Karlsruhe Institute of Technology. We also thank Ms. Birgit Rolli, Ms. Sonja Habicht, Mr. Armin Lautenbach and Mr. Klaus Raffelt for analytical support.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.018>.

#### References

- [1] H.J. Brownlee, C.S. Miner, UK Pat., 203691-A, 1923.
- [2] S.W. Fitzpatrick, U.S. Pat., 4897497, (1990).
- [3] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Green Chem. 12 (2010) 539.
- [4] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, H.J. Heeres, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 1696.
- [5] C.J. Knill, J.F. Kennedy, Carbohydr. Polym. 51 (2003) 281.
- [6] V.S. Chang, M. Nagwani, M.T. Holtzapfel, Appl. Biochem. Biotechnol. 74 (1998) 135.
- [7] W.E. Karr, M.T. Holtzapfel, Biomass Bioenergy 18 (2000) 189.
- [8] M.J. Payne, Biotechnol. Bioeng. 26 (1984) 426.
- [9] L. Peng, L. Lin, J. Zhang, J. Zhuang, B. Zhang, Y. Gong, Molecules 15 (2010) 5228.
- [10] Y. Ma, W. Ji, X. Zhu, L. Tian, X. Wan, Biomass Bioenergy 39 (2012) 106.
- [11] M. Moliner, Y. Roman-Leshkov, M.E. Davis, PNAS 107 (2010) 6164.
- [12] E. Nikolla, Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, M.E. Davis, ACS Catal. 1 (2011) 408.
- [13] Y. Luo, L. Hu, D. Tong, C. Hu, RSC Adv. 4 (2014) 24194.
- [14] Y. Yang, C. Hu, M.M. Abu-Omar, Green Chem. 14 (2012) 509.
- [15] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl, D. Dockendorf, Green Chem. 16 (2014) 1569.
- [16] M. Bicker, S. Endres, L. Ott, H. Vogel, J. Mol. Catal. A 239 (2005) 151.
- [17] J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Fiessinger, J.E. Poirier, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2933.
- [18] Proceedings, Twenty-First Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 22–24, 1996, page 201–207.
- [19] M. He, H. Fu, B. Su, H. Yang, J. Tang, C. Hu, J. Phys. Chem. B 118 (2014) 13890.
- [20] E.H. Ruckert, E. Pfeil, G. Scharf, Chem. Ber. 98 (1965) 2558.
- [21] J.D. Sutherland, J.N. Whitfield, Tetrahedron 53 (1997) 11493.
- [22] A. Butlerow, Liebigs Ann. Chem. 120 (1861) 295.
- [23] J. Kofoed, M. Machuqueiro, J.-L. Reymond, T. Darbre, Chem. Commun. 13 (2004) 1540.
- [24] M. Dusselier, P. Van Wouwe, S. De Smet, R. De Clercq, L. Verbelen, P. van Puyvelde, F.E. Du Prez, B.F. Sels, ACS Catal. 3 (2013) 1786.
- [25] R.-J. van Outten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, Chem. Rev. 113 (2013) 1499.
- [26] M.J. Antal, W.S.L. Mok, G.N. Richards, Carbohydr. Res. 199 (1990) 91.
- [27] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl, D. Dockendorf, RSC Adv 4 (2014) 45118.
- [28] B.Y. Yang, R. Montgomery, Carbohydr. Res. 280 (1996) 27.
- [29] I. Forsskahl, T. Popoff, O. Theander, Carbohydr. Res. 48 (1976) 13.



## 4.2. „Comparison of the influence of a Lewis acid $\text{AlCl}_3$ and a Brønsted acid $\text{HCl}$ on the Organosolv pulping of beech wood"



# Green Chemistry

## PAPER

View Article Online  
View Journal | View Issue

## Comparison of the influence of a Lewis acid $\text{AlCl}_3$ and a Brønsted acid $\text{HCl}$ on the organosolv pulping of beech wood†

Cite this: *Green Chem.*, 2014, 16, 1569

Martin Schwiderski,<sup>\*a</sup> Andrea Kruse,<sup>a,b</sup> Robert Grandl<sup>a</sup> and Dennis Dockendorf<sup>a</sup>

In this work the influence of a Lewis acid  $\text{AlCl}_3$  and a Brønsted acid  $\text{HCl}$  on the organosolv process is investigated. Beech wood is pulped with an aqueous ethanol solution (50 vol%) for 1 h in the temperature range from 150 °C to 190 °C. Also the organosolv lignins are investigated regarding their molar mass distribution and OH-groups occurrence. The xylan degradation kinetics of the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed pulping is investigated at 170 °C and compared with literature data. For this purpose kinetic models from the literature are used. The activation energy of xylan hydrolysis was determined as 61 kJ mol<sup>-1</sup>. This value is much lower than other reported activation energies using Brønsted acids as catalysts.

Received 2nd October 2013,  
Accepted 19th December 2013

DOI: 10.1039/c3gc42050g

www.rsc.org/greenchem

## Introduction

Lignocellulosic biomass has a huge potential as a raw material in the chemical industries. It consists mainly of three components, cellulose, hemicellulose and lignin. Herein the lignin is like a shield for the cellulose. Thus it protects the cellulose from any kind of degradation assisted by enzymes or catalysts. There have been many pretreatment technologies developed. All of them have the aim to remove the lignin or to break down its structure to make the cellulose more accessible to enzymes or catalysts. A good overview of pretreatment technologies has been given by Mosier and Zheng.<sup>1,2</sup>

One of the most promising pretreatment technologies is the organosolv process. In this, lignocellulosic biomass is treated with an alcohol–water mixture. It can be used to delignify biomass and to remove most of the hemicellulose. The lignin gained from this process shows good properties in view of further usage: it has a low molecular weight and it is soluble in organic solvents. These are preferred conditions to convert lignin into phenolic compounds. The cellulose remains a solid.<sup>3</sup> Most of the published studies used the organosolv process as a pretreatment method with subsequent enzymatic hydrolysis of the cellulose.<sup>4</sup> Both the glucose rich

residue and the xylose rich solutions are suitable to ferment carbohydrates to bioethanol.<sup>5,6</sup>

Another way to refine carbohydrates is to convert them into furfuralic compounds. C<sub>5</sub>-sugars (like xylose) are converted to furfural and C<sub>6</sub>-sugars (like glucose) are converted to hydroxymethylfurfural (HMF). The world production of furfural in 2006 was about 250 000 t per year.<sup>7</sup> It is widely produced by heating lignocellulosic biomass in dilute sulfuric acid. The reaction conditions vary from 150 °C to 185 °C from 45 min up to 5 h. The furfural yield in these processes is in the range of about 50% of the theoretical yield. The industrial furfural production processes can also be seen as a dilute acid pretreatment as a part of a biorefinery. Some concepts to refine the solid residue of the furfural production are developed. An overview is given by De Jong and Marcotullio.<sup>8</sup>

The idea of this work is to use the organosolv process to separate the biomass into its components cellulose, hemicellulose and lignin and to form *in situ* furfural from xylose. Therefore the usually taken sulfuric acid is replaced by the Lewis acid  $\text{AlCl}_3$ .

## Literature overview

### Xylan hydrolysis models

The three most commonly used reaction models for xylan degradation will be discussed below. The simplest model is the one introduced by Saeman (Fig. 1).<sup>9</sup> It is assumed that all



Fig. 1 Saeman model of the xylan hydrolysis. "DP" means degradation products.

<sup>a</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany. E-mail: martin.schwiderski@kit.edu; Fax: +49 721 608-22244; Tel: +49 721 608-26511

<sup>b</sup>University of Hohenheim, Garbenstrasse 9, 70599 Stuttgart, Germany. E-mail: Andrea\_Kruse@uni-hohenheim.de; Fax: +49 711-45924702; Tel: +49 711-459 24700

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c3gc42050g

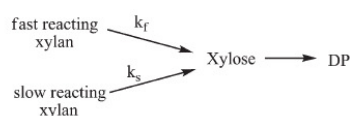


Fig. 2 Biphasic model of the xylan hydrolysis.



Fig. 3 Extended biphasic model of the xylan degradation.

the reactions follow first order reaction kinetics. Furthermore it is assumed that the degradation of oligoxylose units is much faster than their formation. Therefore, the steady state approximation can be used. Kobayashi and Sakai observed that the reaction rate of the xylan hydrolysis decreases significantly after about 70% conversion.<sup>10</sup> They assumed that the hemicellulose consists of two xylan types. One is the fast reacting xylan and the other is the slow reacting xylan. In agreement with the Saeman model all reactions follow first order kinetics. This model is named as the biphasic model (Fig. 2). Both types of xylan have their own kinetic rate constants and activation energies. In the biphasic model the amount of oligoxylose units is also ignored as in the Saeman model. If the oligoxylose is considered it leads to the extended biphasic reaction model (Fig. 3).

### Xylose degradation models

The degradation of xylose can either be catalyzed by Brønsted or Lewis acids. The Brønsted acid catalyzed reaction is supposed to be pathway A (Fig. 4).<sup>11,12</sup> The xylose reacts *via* cyclic intermediates and triple condensation leads to furfural. Pathway B in Fig. 4 describes the degradation of xylose *via*

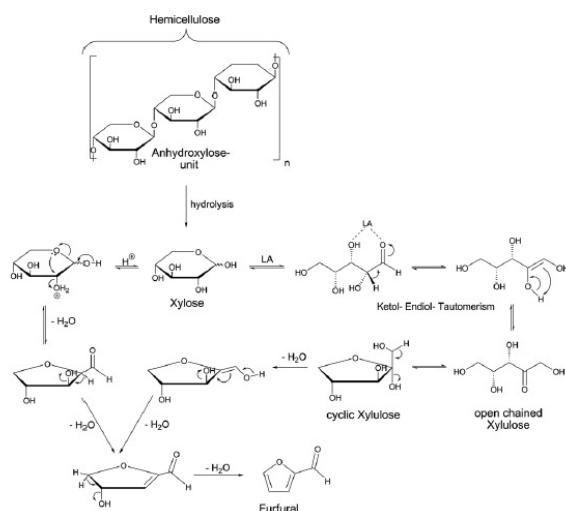
Fig. 4 Putative reaction pathways from xylan to furfural<sup>11–14</sup>.

Table 1 Chemical composition of the wood chips based on dry matter

Component	Content	Component	Content
Anhydroglucose	35.8%	Anhydorrhamnose	0.3%
Anhydroxylose	17.7%	Klason-lignin	22.3%
Anhydrogalactose	1.5%	Acid soluble lignin	2.1%
Anhydromannose	1.4%	Extractives	1.5%
Anhydroarabinose	0.6%	Others	16.8%

open chained intermediates.<sup>13,14</sup> First the xylose undergoes ketol-endiol-tautomerism and leads to xylulose. Triple condensation of xylulose leads to furfural. Pathway B is catalyzed by Lewis acids (e.g.  $\text{AlCl}_3$ ).<sup>15,16</sup> The analogous reaction scheme of Fig. 4 can be assumed for the cellulose conversion to HMF. In this case, ketol-endiol-tautomerism leads to the conversion of glucose to fructose. The condensation of fructose to HMF is faster and more selective than the corresponding conversion of glucose to HMF.<sup>17</sup> It can be assumed that the condensation of xylulose to furfural is much faster and has a higher selectivity than the condensation of xylose *via* the acyclic intermediates to furfural.

Most of the published articles are about the conversion of model substances, like xylose, lyxose, and rhamnose, to furfuralic compounds. There are just a few articles in which lignocellulosic biomass was used as the starting material.<sup>18</sup>

## Materials and methods

### Materials

All chemicals were purchased from Sigma Aldrich with p.a. quality. The starting material was beech wood chips with a diameter of about 2 cm. The chemical composition of the wood chips is given in Table 1. The main part of the  $\text{C}_5$ -sugars is xylose. Therefore, xylan is assumed to consist of only anhydroxylose units in the following part of this paper.

### Organosolv process and workup

Before the use of the wood chips, they were cut with a granulator. The cut chips were passed through a sieve with 2 mm mesh size. About 1 g of the air dried wood chips (5% moisture) were placed in a stainless steel autoclave with a volume of 10 ml. The solvents for the reactive extraction inside the reactor are:

**Solution A:** First 10 ml of 0.1 M HCl solution was diluted to 50 ml with MilliQ water.† The resulting solution was filled up to 100 ml with absolute ethanol. The resulting concentration of HCl is 0.01 M (0.04 wt%).

**Solution B:** 133 mg  $\text{AlCl}_3$  was diluted in 50 ml MilliQ water. The resulting solution was filled up to 100 ml with absolute ethanol. The concentration of  $\text{AlCl}_3$  is 0.01 M (0.1 wt%).

† Tap water is pumped through a combi double cartridge. The first cartridge contains pretreatment media and a reverse osmosis membrane. The second cartridge contains ion exchange resin. The resulting MilliQ water has a conductivity of about  $0.056 \mu\text{S cm}^{-1}$ .



**Solution C:** 133 mg  $\text{AlCl}_3$  was diluted in a small amount of MilliQ water. Then 10 ml of 0.1 M HCl solution was added and filled up to 50 ml with MilliQ water. The resulting solution was filled up to 100 ml with absolute ethanol.

After the preparation of the solutions, 5.6 ml of the solvent was added into the reactor. The solvent includes water and ethanol; therefore a kind of organosolv process was applied. The reactor was placed in a GC oven and heated up for different heating rates. When the oven reached the desired temperature, the time was set to zero. Therefore only the time at this temperature is called “reaction time”. During the reaction the autoclave was mechanically turned at 20 rpm. After the desired reaction time the oven was cooled down and the autoclave was left in the oven. After cooling down, the suspension was filtered and the residue was washed three times with 5 ml ethanol and then three times with 5 ml MilliQ water. The residue was washed a last time with 20 ml of ethanol. This wash ethanol however was discarded. The residue was dried at 105 °C overnight. To the combined filtrates, 40 ml MilliQ water was added to precipitate the “organosolv” lignin. The suspension was centrifuged at 7500 rpm for 10 min. The supernatant was filtered and the filtrate was filled up to 100 ml with MilliQ water. The precipitates were washed with 5 ml MilliQ water two times and with 5 ml cyclohexane one time. The residues were dissolved in ethanol, combined and air dried overnight. The air dried organosolv lignins were weighed. In Fig. 5 the experimental workup is shown.

**Analysis of the organosolv products.** The residue was hydrolysed by the method of Saeman.<sup>19</sup> The residue was suspended

in sulfuric acid (12 M) at room temperature for 45 min. Then 84 ml of MilliQ water was added and the mixture was refluxed for 3.5 h. After cooling down, the suspension was filtered and the filtrate was adjusted to a pH of about 9 with 26 wt% ammonia solution. The resulting solution was derivatised according to Sawardeker.<sup>20</sup> This method derivatises monosaccharide to the corresponding alditolacetates. First, 200  $\mu\text{l}$  of the aqueous sample was poured into a 10 ml glass sample tube. Then 2 ml of a freshly prepared  $\text{NaBH}_4$ -solution in DMSO ( $c = 0.5 \text{ M}$ ) was added and the solution was stirred at 60 °C for 1 h. The sample tubes were placed in a cold water bath and 100  $\mu\text{l}$  of an internal standard *myo*-inositol, 200  $\mu\text{l}$  glacial acetic acid, 400  $\mu\text{l}$  1-methyl-imidazole and 4 ml acetic anhydride were added. The reaction mixture was stirred for 10 min at room temperature. The solution was poured into a separating funnel and the sample tube was washed two times with 5 ml MilliQ water. After cooling down, 4 ml of chloroform was added and the layers were separated. The organic layer was again washed twice with 10 ml MilliQ water and dried over magnesium sulfate and measured by an GC “Agilent 5890”. The column is “RT 2330”. The injection and the FID temperatures are 275 °C and the oven temperature is 240 °C. The carrier gas is helium with a flow rate of 1  $\text{ml min}^{-1}$  and the split ratio is 1 : 35.

An aliquot of the filtrate was measured for furfuralic compounds using HPLC on a Merck/Hitachi device. It is a “Hypersil ODS” column. The mobile phase is a 9 : 1 (v/v) mixture of acetonitrile and MilliQ water with a flow rate of 1  $\text{ml min}^{-1}$ . The injection temperature is 30 °C. The samples are detected with a UV-VIS-detector at a wavelength of 290 nm.

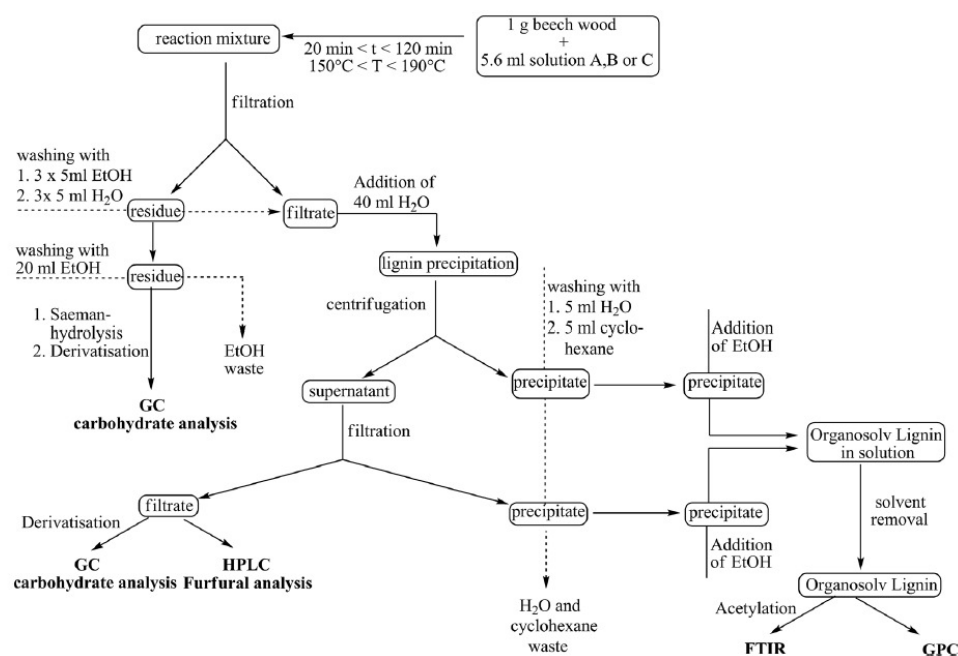


Fig. 5 Workup scheme. The washing streams are pictured as dashed lines.



The residual solution was 26 wt% ammonia solution adjusted to a pH of about 9 and derivatised and analyzed for carbohydrates as described above.

About 10 mg of the organosolv lignin was dissolved in 10 ml dry THF and the molecular weight distribution was determined by GPC chromatograms. The column is a "PSS SDV 5  $\mu$  1000", the solvent is dry THF and an internal standard toluene is used. The injection temperature is 35 °C, the flow rate is 1 ml min<sup>-1</sup> and an RI detector is used. The residual lignin was acetylated using the method of Wegener and Strobel.<sup>21</sup> About 50 mg of lignin was dissolved in 1 ml dry pyridine and 1 ml acetic anhydride was added. The solution was stirred at 45 °C for 24 h. After cooling down, 20 ml chloroform and 5 ml methanol were added and the solution was washed three times with 10 ml 0.5 M HCl solution. The organic layer was dried over magnesium sulfate and filtered. To the resulting solution was cyclohexane added until the lignin was precipitated. The suspension was kept at 4 °C for 24 h. The supernatant was decanted and washed several times with cyclohexane. The residue was dried in vacuum and an FTIR spectrum was measured using the standard KBr-method. The spectrometer used is a "Varian 660-IR".

**Evaluation of the GC chromatograms.** It is not possible to determine xylulose directly using the derivatisation to alditol-acetates. As seen in Fig. 6 the reduction of the carbonyl group leads to a mixture of the epimers xylitol and lyxitol. Fortunately the ratio of these epimers is 1 : 1.<sup>22</sup> So the content of xylose and xylulose can be calculated as follows.

$$c(\text{xylulose}) = 2c(\text{lyxose, measured})$$

$$c(\text{xylose}) = c(\text{xylose, measured}) - c(\text{lyxose, measured})$$

### Kinetic modeling

The experimental procedure for the determination of the kinetic data is as described above. The solvent B is used. The reaction time varies from 20 to 140 min and the reaction temperature is constant at 170 °C.

The determination of the kinetic parameters is done by the program Matlab. The kinetic parameters are calculated by the integration of the kinetic model with the BDF (backward differential formula). The difference between the measured data and the integrated kinetic model is minimized. In order to do this, this problem is treated as a least-square-problem using the Levenberg-Marquardt formula. It is solved depending on

the kinetic parameters. The solution of the Levenberg-Marquardt formula leads to the desired kinetic parameters.

## Results and discussion

### Comparison of the HCl and AlCl<sub>3</sub> catalyzed organosolv pulping

**Xylan hydrolysis.** First the influence of the Brønsted acid HCl and the Lewis acid AlCl<sub>3</sub> on the hydrolysis of the xylan is compared. For that, the content of anhydroxylose units in the residual biomass was measured (Fig. 7a). In the whole temperature range from 150 °C to 190 °C, more xylan was hydrolysed in the case when the Lewis acid AlCl<sub>3</sub> was used. The Lewis acid shows in the catalyzed organosolv treatment a significant effect, even at low temperatures. At 150 °C, more than 60% of the xylan was hydrolyzed. In the case of sample C, even 75% was hydrolyzed. Samples B and C show at higher temperatures no significant differences. In this temperature range the Lewis acid has the major effect on hydrolysis. Also at lower temperatures the xylose yields of the Lewis acid catalyzed samples B and C are higher than those of sample A (Fig. 7b). The tendencies are quite different. In B and C the xylose yield decreases at more than 180 °C, while in A it increases. A similar tendency is seen in the xylulose yield (Fig. 7c). Both the Lewis acid catalyzed samples show a maximum: B at 170 °C and C at 160 °C. That of the xylulose yield decreases and at 190 °C there is no more xylulose detectable. In the case of A it slightly increases from 150 °C to 190 °C. It is very interesting that there is xylulose in the solution at all. As described before, it is assumed that the degradation of xylose to furfural takes place *via* the acyclic intermediates. Here it is shown that there is xylulose as an intermediate. So it can be assumed that both the possible reaction pathways (Fig. 4) take place in the Brønsted acid catalyzed condensation of xylose. The reaction pathway *via* the ketose xylulose is much faster than the one *via* the acyclic intermediates (Fig. 4). It is shown that Lewis acids favor the formation of xylulose. As a result thereof, also more furfural is produced (Fig. 7d). The furfural yield of the Lewis acid catalyzed samples B and C increases until 180 °C. Then it is quite constant at almost 50%. At each temperature the furfural yield in A is much lower than in B and C. At 190 °C there is just 10% of the hemicellulose to furfural conversion. In Fig. 8 the mass balance of the xylan and its degradation products is shown. In B and C the undetected components like oligoxylose and degradation products DP, here described as others, have a minimum at 170 °C. It can be explained as follows. At lower temperatures the amount of oligoxylose is relatively high compared to the detected components residual xylan, monomeric carbohydrates and furfural. Also at low temperatures the carbohydrates and furfural are less degraded. With increasing temperature the amount of oligoxylose is going to be less, whereas the amount of degradation products increases. In B and C the tendency of the ratio others/detected components is almost the same.

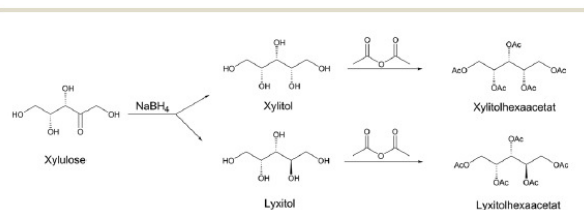


Fig. 6 Reaction scheme of the derivatisation of xylulose.

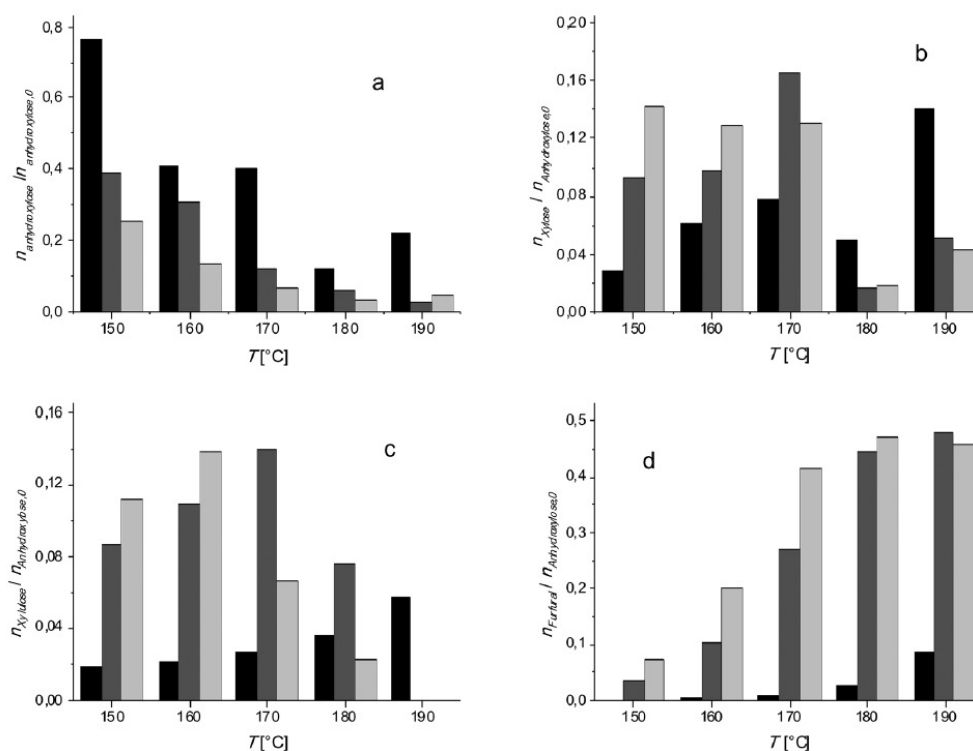


Fig. 7 Yields of (a) residual xylan, (b) xylose, (c) xylulose, and (d) furfural after the organosolv pulping of beech wood in dependence of the temperature. Reaction conditions:  $t = 60$  min; input: 1 g beech wood and 5.6 ml solvent; black: solution A (0.01 M HCl), dark grey: solution B (0.01 M  $\text{AlCl}_3$ ), light grey: solution C (0.01 M  $\text{AlCl}_3 + 0.01$  M HCl).

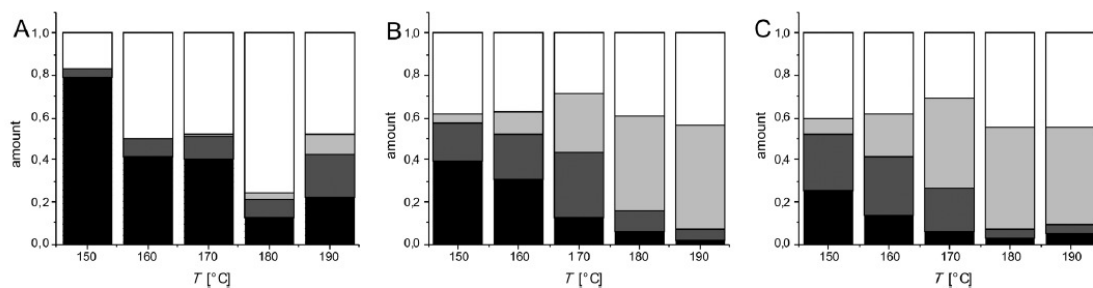


Fig. 8 Mass balance of the  $\text{C}^5$ -sugars after the organosolv pulping of beech wood. Black: xylan expressed as moles of anhydroxylan; dark grey: monomeric carbohydrates including xylose and xylulose; light grey: furfural; white: others.

*Influences on the formation of the organosolv lignin (OSL).* In Fig. 9 it is shown that the Lewis acid  $\text{AlCl}_3$  has also an effect on the produced organosolv lignin. At lower temperatures the mass of the precipitated lignin in B and C is much higher than in A. In B and C the mass of the lignin increases up to 170 °C strongly and then just slightly. In the case of A it is contrariwise. First it increases less and from 170 °C it increases stronger. A comparison of B and C shows that  $\text{AlCl}_3$  has a major effect on the formation of the organosolv lignin. Addition of HCl leads just to a very small increase of the mass.

The properties of the organosolv lignins are discussed below. For that we compare the molar mass distribution (Fig. 10a) of the lignins and the FTIR-spectra (Fig. 10b) of the acetylated lignins produced at 170 °C.

The molar mass of the Lewis acid catalyzed samples B and C shows a slightly narrower distribution. The values ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ) are summarized in Table 2.

It is seen that the Lewis acid catalyzed samples B and C form organosolv lignin with a less molar mass than the Brønsted acid catalyzed sample A. The  $M_n$ - and  $M_w$ -values of B and C are very low. They are in the same range as organosolv



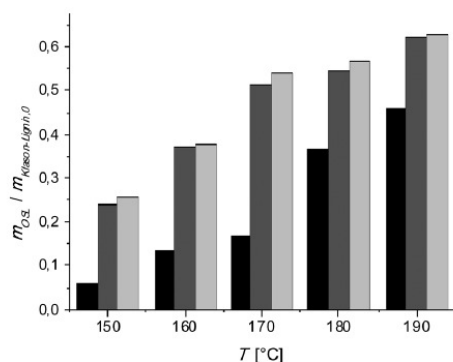


Fig. 9 Yield of organosolv lignin after pulping of the wood samples for 1 h in dependence of the temperature; black: solution A (0.01 M HCl), dark grey: solution B (0.01 M  $\text{AlCl}_3$ ), light grey: solution C (0.01 M  $\text{AlCl}_3$  + 0.01 M HCl).

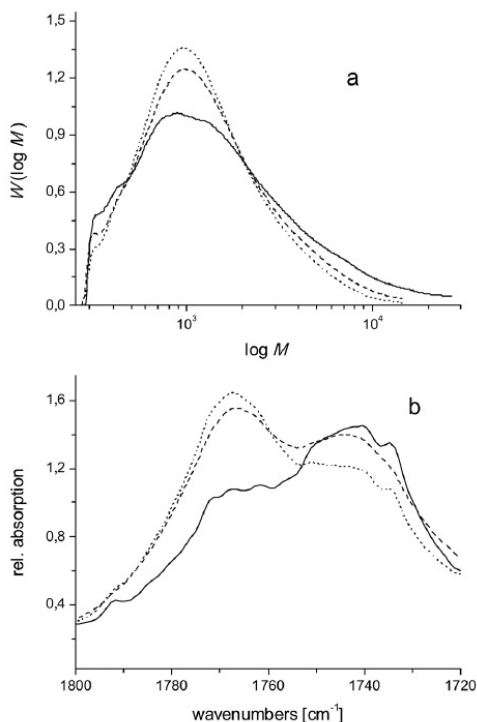


Fig. 10 (a) Molar mass distribution and (b) FTIR-spectrum of the organosolv lignins. Reaction conditions:  $t = 60$  min,  $T = 170$  °C, solid line: solution A (0.01 M HCl), dashed line: solution B (0.01 M  $\text{AlCl}_3$ ), dotted line: solution C (0.01 M  $\text{AlCl}_3$  + 0.01 M HCl).

Table 2 Values of the molar mass distribution of the organosolv lignins. Reaction conditions:  $t = 1$  h;  $T = 170$  °C

Sample	$M_n$ [g mol $^{-1}$ ]	$M_w$ [g mol $^{-1}$ ]	$M_z$ [g mol $^{-1}$ ]
A: HCl	993	2368	6823
B: $\text{AlCl}_3$	955	1754	3628
C: HCl + $\text{AlCl}_3$	944	1589	3046

lignins formed during the Alcell process using hardwood as the starting material.<sup>23</sup> Next to the molar mass distribution the ratio of aromatic to aliphatic OH-groups in lignins is an important characteristic. There is no possibility to measure this ratio directly. But the acetyl groups show separable absorption maxima in the corresponding FTIR-spectra, the aromatic at about  $1765\text{ cm}^{-1}$  and the aliphatic at  $1740\text{ cm}^{-1}$ .<sup>21</sup> The shown FTIR-spectra (Fig. 10b) are normed at  $1506\text{ cm}^{-1}$  to an absorption of 1. The organosolv lignin formed by Brønsted acid shows a higher absorption at  $1740\text{ cm}^{-1}$  than at  $1765\text{ cm}^{-1}$ . In the case of B and C it is contrariwise. The ratio of aromatic to aliphatic OH-groups is higher than in A. In C the ratio of aromatic to aliphatic OH-groups is higher than in A but less than in B. So it can be assumed that a Brønsted acid leads to a high aliphatic OH-group content and a Lewis acid leads to a high aromatic OH-group content.

### Kinetic modeling

**Reaction model.** First, it was examined whether the Saeman model or the biphasic model for the xylan hydrolysis should be used. Therefore the first order differential rate equations (eqn (1) and (2)) for both models from Fig. 1 and 2 are used. Separation of the variables and integration leads to the integrated rate equations (eqn (3) and (4)). In Fig. 11 the use of the Saeman model and the biphasic model on the experimental data is shown. The optimisation with Matlab leads to an initial content of 63% of the fast reacting xylan (Fig. 11b). The rate constants are  $k_f = k_s = 0.0317\text{ min}^{-1}$ . Because the rate constants are equal it is not necessary to use the biphasic model. In Fig. 11a it is demonstrated that the reaction takes place in first order. The exponential rate equation (eqn (3)) fits the experimental data quite well. The regression coefficient is 0.995.<sup>†</sup>

$$\frac{d[\text{Xylan}]}{dt} = -k_1[\text{Xylan}] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Xylan}]}{dt} &= \frac{d([\text{Xylan}_f] + [\text{Xylan}_s])}{dt} \\ &= -k_f[\text{Xylan}_f] - k_s[\text{Xylan}_s] \end{aligned} \quad (2)$$

$$[\text{Xylan}](t) = [\text{Xylan}](0)\exp(-k_1 t) \quad (3)$$

$$[\text{Xylan}](t) = [\text{Xylan}_f](0)\exp(-k_f t) + [\text{Xylan}_s](0)\exp(-k_s t) \quad (4)$$

Thus the extended Saeman model (Fig. 12) for the evaluation of the data is chosen. The amount of xylan is expressed as the content of anhydroxylan units. These units are measured as xylose after the Saeman hydrolysis of the solid samples. Xylose and xylulose are measured after the derivatisation of the liquid samples on GC. The amount of furfural is measured by HPLC. All the other components, oligoxylose,  $\text{DP}_1$ ,  $\text{DP}_2$  and  $\text{DP}_3$  are not measured.

It can be assumed that the direct conversion of xylose *via* the cyclic intermediates (Brønsted acid catalyzed pathway) also takes place, but compared to the Lewis acid catalyzed pathway it is much slower. So the reaction rate constant of the conversion *via* the cyclic intermediates can be set to zero. This

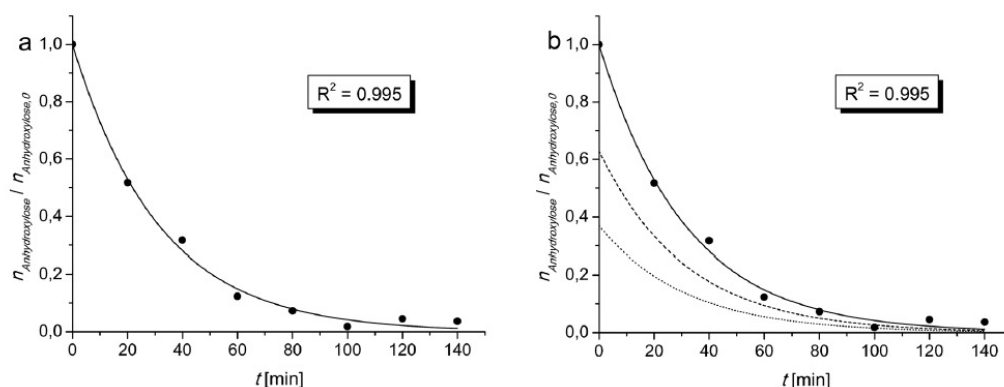


Fig. 11 Experimental xylan amount data fitted with (a) the Saeman model using eqn (3) and (b) the biphasic model using eqn (4). Solid line: xylan amount; dashed line: fast reacting xylan amount; dotted line: slow reacting xylan amount.

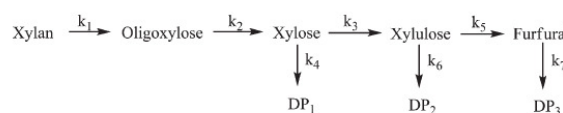


Fig. 12 Reaction model used to evaluate the experimental data.

reaction model leads to the following first order differential rate equations:

$$\frac{d[\text{Oligoxylose}]}{dt} = k_1[\text{Xylan}] - k_2[\text{Oligoxylose}] \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{Xylose}]}{dt} = k_2[\text{Oligoxylose}] - (k_3 + k_4)[\text{Xylose}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{Xylulose}]}{dt} = k_3[\text{Xylose}] - (k_5 + k_6)[\text{Xylulose}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{Furfural}]}{dt} = k_5[\text{Xylulose}] - k_7[\text{Furfural}] \quad (8)$$

**Xylan hydrolysis.** In Fig. 13 the residual xylan content in beech wood and the predicted content of oligoxylose are shown. In this graph it is seen why the extended Saeman model is used. Most of the researchers are using the steady state approximation for the formation of oligoxylose during the hydrolysis of xylan. They assume that the rate constant of degradation of the oligomers is much higher than their formation. In this work the rate constants are  $k_1 = 0.0323 \text{ min}^{-1}$  and  $k_2 = 0.0407 \text{ min}^{-1}$ . The degradation of oligomers is higher than their formation, but the ratio of  $k_2/k_1$  is just 1.3, so it is necessary to consider the oligoxylose amount in the kinetic model. Fig. 13 shows that the amount of oligoxylose goes up to 35% relative to the initial xylan content.

For the determination of the kinetic parameters the hydrolysis experiments were done at  $170^\circ\text{C}$ . In Fig. 7a the results of the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed organosolv pulping of beech wood at different temperatures at 60 min reaction time are presented. The quantity of xylan is expressed, like also every other component, as the amount of initial xylan. So, eqn (3) should be

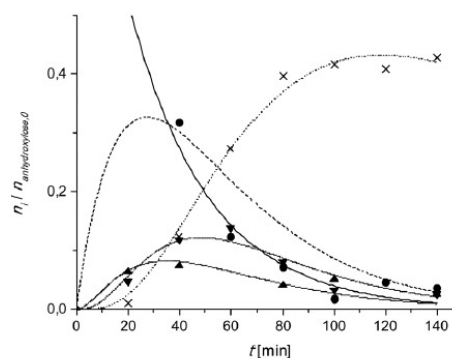


Fig. 13 Content of the components of the xylan degradation: ● residual xylan; ▲ xylose; ▼ xylulose; X furfural; solid line: fitted xylan content; dashed line: calculated oligoxylose content; short dotted line: fitted xylose content; short dashed line: fitted xylulose content; dotted line: fitted furfural content. Reaction conditions:  $170^\circ\text{C}$ ; 1 h;  $0.01 \text{ M AlCl}_3$ .

divided by  $[\text{Xylan}]$  (0) and simplifies to eqn (9). With eqn (10) and the results of Fig. 7a the rate constants in dependence of the temperature in the range of  $150^\circ\text{C}$  to  $190^\circ\text{C}$  are calculated. In Fig. 14 the resulting Arrhenius plot is shown. The activation energy is determined as  $(61 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Even though the rate constants are just estimated *via* eqn (10) the determination of the activation energy leads to a very small mean error of about 7%. In Table 3 this value is compared with the literature data. The basis in entries 1–4 is the biphasic reaction model. It is seen that there are two activation energies given. One is the value for the fast reacting xylan and the other is for the slow reacting xylan. In the sulphuric acid catalyzed hydrolysis the activation energies are far beyond  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Natriumhydroxid, which is also a suitable reagent for the delignification, catalyzes the xylan hydrolysis more efficiently.

$$[\text{Xylan}](t) = \exp(-k_1 t) \quad (9)$$

$$k_1 = \frac{\ln[\text{Xylan}]}{60} \quad (10)$$



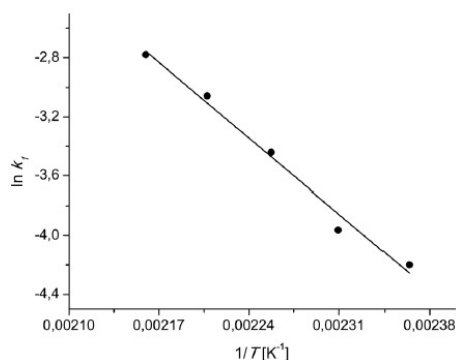


Fig. 14 Arrhenius plot in the range from 150 °C to 190 °C of the xylan hydrolysis in 0.01 M  $\text{AlCl}_3$  catalyzed organosolv pulping of beech wood.

The activation energies are less than half of the corresponding sulphuric acid catalyzed. In entries 5–10 the Saeman model is the basis. Here only one activation energy is listed. A comparison of entries 5 and 6 shows that sulphuric acid leads to a significant decrease of the activation energy. It is reported that maleic acid is a more efficient catalyst for xylan hydrolysis than the mineralic acids.<sup>28</sup> In this work the activation energy is determined as  $61 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed xylan hydrolysis. This value is much lower than the other reported energies.

**Formation and degradation of the carbohydrates.** In Fig. 13 the yields of the monomeric carbohydrates xylose and xylulose are also shown. The yield is very low for both of them. Xylose has its maximum yield at 8% and xylulose at 12%, with regard to the initial xylan content. Except in the first 20 min of the reaction the amount of xylose is less compared to the amount of xylulose, which means that xylose degrades faster than

xylulose. This fact is confirmed in Table 4. Here the kinetic rate constants for the formation and the degradation of the carbohydrates are listed. The literature data are reported using a xylose solution, whereas in this work the feedstock was lignocellulosic biomass. Entries 1 and 2 are using a Brønsted acid as a catalyst. In entry 3 there is no additional catalyst. Only the autoprotolysis of water leads to the formation of hydronium ions. The reaction pathway of the formation of furfural either using a Brønsted or a Lewis acid is completely different.<sup>16,17</sup> If the reaction is Brønsted acid catalyzed, it is assumed that xylose reacts to cyclic intermediates, which cannot be measured. But the concentration of these intermediates is so low that the steady state approximation in this case can be used. In entries 1–3 the kinetic model according to Fig. 15 is used. That's why there are no kinetic parameters  $k_5$  and  $k_6$  determined. First of all it is difficult to compare the measured and the literature data. The rate constants are strongly dependent on the amount of the catalyst. The first two entries show that if the catalyst concentration is multiplied by three, the rate constants are doubled. A comparison of entries 1 and 4 shows that the Lewis acid catalyzed degradation of xylose is much faster than the Brønsted acid catalyzed one. Even with the use of 15 times less catalyst concentration (by mole) the rate constant of the degradation is still 1.4 times higher. The value  $k_3/k_4$  describes the ratio of the formation of the desired product furfural or xylulose and the degradation products

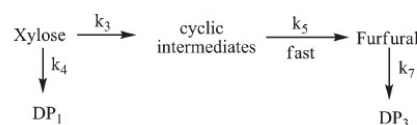


Fig. 15 Reaction model used in entries 1–3 in Table 4.

Table 3 Activation energies of xylan hydrolysis under various catalytic conditions.  $E_{A,f}$ ,  $E_{A,s}$  are the activation energies of the fast and the slow reacting xylans

Entry	Source	Solvent	Catalyst	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$E_{A,f}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$E_{A,s}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Ref.
1	Giant reed	H <sub>2</sub> O–EtOH	NaOH	n.d.	74	141	24
2	Switchgrass	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n.d.	169	202	25
3	Poplar	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n.d.	177	192	25
4	Corn stover	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n.d.	130	168	25
5	Empty fruit bunch	H <sub>2</sub> O	None	167	n.d.	n.d.	26
6	Empty fruit bunch	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	119	n.d.	n.d.	26
7	Corn stover	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	172	n.d.	n.d.	27
8	Corn stover	H <sub>2</sub> O	Maleic acid	83	n.d.	n.d.	28
9	Spruce wood	H <sub>2</sub> O–EtOH	SO <sub>2</sub>	150	n.d.	n.d.	29
10	Beech wood	H <sub>2</sub> O–EtOH	$\text{AlCl}_3$	61	n.d.	n.d.	This work

Table 4 Kinetic rate constants at 170 °C of the degradation of xylose

Entry	Solvent	Catalyst	$k_3$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_4$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_3 + k_4$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_3/k_4$	Ref.
1	H <sub>2</sub> O	0.15 M HCl	0.0821	0.0289	0.1110	2.8	30
2	H <sub>2</sub> O	0.05 M HCl	0.0426	0.0144	0.0570	3.0	30
3	H <sub>2</sub> O	None	0.0016	0.0007	0.0023	2.3	31
4	EtOH–H <sub>2</sub> O	0.01 M $\text{AlCl}_3$	0.1433	0.0128	0.1561	11.2	This work



Table 5 Kinetic rate constants at 170 °C of the degradation of xylulose

Solvent	Catalyst	$k_5$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_6$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_5/k_6$
EtOH-H <sub>2</sub> O	0.01 M AlCl <sub>3</sub>	0.0661	0.0229	2.9

Table 6 Kinetic rate constants at 170 °C of the degradation of furfural

Entry	Solvent	Catalyst	$k_7$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_5/k_7$ or $k_3/k_7$	Ref.
1	H <sub>2</sub> O	0.15 M HCl	0.0090	9.1	8
2	H <sub>2</sub> O	0.05 M HCl	0.0024	17.8	8
3	H <sub>2</sub> O	None	0.0002	8.0	9
4	EtOH-H <sub>2</sub> O	0.01 M AlCl <sub>3</sub>	0.0057	11.6	This work

DP1. In entries 1–3 this ratio is almost the same. It is in the range of 2 and 3. In entry 4 the ratio is about 11. So the formation of the desired product is more favoured in the Lewis acid catalyzed reaction. The selectivity of the xylulose formation can be expressed as  $k_3/(k_3 + k_4)$ . This leads to a value of 92%.

In Table 5 the kinetic data for the xylulose degradation are listed. First of all the degradation of the xylulose is about three times slower than the degradation of xylose. The ratio  $k_5/k_6$  is determined as 2.9. Thus the formation of furfural has a selectivity of 74%. It is less than the selectivity of the xylulose formation. That means that the furfural yield limiting step is the degradation of xylulose to other byproducts DP<sub>2</sub>. In the case of the Brønsted acid catalyzed furfural formation the limiting step is the degradation of xylose.

**Furfural degradation.** In Fig. 13 furfural yield during the reaction is shown. The yield of furfural has its maximum of 43% at 118 min. This is slightly less compared to the industrial production of furfural. A yield of about 50% is achieved. But the residence time of 2 h is much less than 5 h.

The rate constant  $k_7$  is determined as 0.0057 min<sup>-1</sup>. In Table 6 this constant is compared with the literature data. A comparison of entries 1 and 2 shows that the rate constant  $k_7$  is three times higher if the catalyst concentration is multiplied by three. So, this reaction is also strongly dependent on the catalyst concentration. But it does not matter which catalyst is used; the formation of furfural is in every case more favoured than its degradation.

## Conclusions

In this work the influence of a Lewis acid AlCl<sub>3</sub> and a Brønsted acid HCl on the organosolv pulping of beech wood chips was compared. It is known that Lewis acids are able to catalyze the ketol-endiol-tautomerism. We confirm it and observed a higher furfural formation. But Lewis acids also catalyse the hydrolysis of xylan. So if the aim of an organosolv pulping process is to produce furfuralic compounds, the Brønsted acids can be completely displaced by Lewis acids.

It was also shown that either the yield of the resulting organosolv lignin or the characteristics of them are strongly dependent on the catalyst used. The Lewis acid catalysed pulping leads to lignins with lower  $M_n$ - and  $M_w$ -values. In addition they show a higher content of aromatic OH- groups.

The kinetic evaluation leads to a lower activation energy of the AlCl<sub>3</sub> catalyzed xylan hydrolysis. The formation of xylulose from xylose is very selective. The furfural yield limiting step is the degradation of the xylulose to undesired byproducts.

## Notes and references

- 1 N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzappple and M. Ladisch, *Bioresour. Technol.*, 2005, **96**, 673.
- 2 Y. Zheng, Z. Pan and R. Zhang, *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, 2009, **2**, 51.
- 3 T. Kleinert and K. Tayenthal, *Angew. Chem.*, 1931, **44**, 788.
- 4 X. Zhao, K. Cheng and D. Liu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2009, **82**, 815.
- 5 B.-W. Koo, H.-Y. Kim, N. Park, S.-M. Lee, H. Yeo and I.-G. Choi, *Biomass Bioenergy*, 2011, **35**, 1833.
- 6 C. Muñoz, J. Baeza, J. Freer and R. T. Mendonça, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2011, **38**, 1861.
- 7 D. T. Win, *Assumption Univ. J. Technol.*, 2005, **8**, 185.
- 8 W. De Jong and G. Marcotullio, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 2010, **8**, 2.
- 9 J. F. Saeman, *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 43.
- 10 T. Kobayashi and Y. Sakai, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 1956, **20**, 1.
- 11 M. J. Antal, T. Lesomboon and W. S. Mok, *Carbohydr. Res.*, 1991, **217**, 71.
- 12 M. R. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M. E. Himmel and D. K. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 11824.
- 13 J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali and R. T. Raines, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1268.
- 14 M. Moliner, Y. Román-Leshkov and M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, **14**, 6164.
- 15 E. Nikolla, Y. Román-Leshkov, M. Moliner and M. E. Davis, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 408.
- 16 V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, S. I. Sandler and D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 3997.
- 17 J. N. Chedda, Y. Román-Leshkov and J. A. Dumesic, *Green Chem.*, 2007, **9**, 342.
- 18 Y. Yang, C. Hu and M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, 2012, **14**, 509.
- 19 J. F. Saeman, J. L. Bubl and E. E. Harris, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1945, **17**, 35.
- 20 J. S. Sawardeker, J. H. Stoneker and A. Jeans, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1602.
- 21 C. Wegener and C. Strobel, *Holz Roh-Werkstoff*, 1992, **50**, 417.
- 22 H. Sakugawa and N. Handa, *Oceanol. Acta*, 1985, **8**, 185.

## Paper

- 23 H. L. Hergert, G. C. Goyal and J. H. Lora, *ACS Symp. Ser.*, 1999, **742**, 265.
- 24 A. A. Shatalov and H. Pereira, *Carbohydr. Polym.*, 2005, **59**, 435, (chapter 12).
- 25 A. Esteghlalian, A. G. Hashimoto, J. J. Fenske and M. H. Penner, *Bioresour. Technol.*, 1997, **59**, 129.
- 26 J. S. Kim, W. I. Choi, M. Kang, J. Y. Park and J.-S. Lee, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2012, **167**, 1527.
- 27 N. Bhandari, D. G. Macdonald and N. N. Bakhshi, *Biotechnol. Bioeng.*, 2008, **101**, 1170.
- 28 Y. Lu and N. Mosier, *Biotechnol. Bioeng.*, 2008, **101**, 1170.
- 29 M. Iakovlev, T. Pääkkönen and A. van Heiningen, *Holzforschung*, 2009, **63**, 779.
- 30 G. Marcozullio and W. De Jong, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1739.
- 31 J. Qi and L. Xiuyang, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007, **15**, 666.



### 4.3. „Kinetics of the AlCl<sub>3</sub> catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood”



RSC Advances

PAPER

View Article Online  
View Journal | View Issue



Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 45118

Received 10th June 2014  
Accepted 5th September 2014

DOI: 10.1039/c4ra05554c  
[www.rsc.org/advances](http://www.rsc.org/advances)

## Kinetics of the AlCl<sub>3</sub> catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood†

Martin Schwiderski,<sup>\*a</sup> Andrea Kruse,<sup>ab</sup> Robert Grandl<sup>a</sup> and Dennis Dockendorf<sup>a</sup>

In this work the kinetics of the AlCl<sub>3</sub> catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood is investigated in the range of 150 to 170 °C. Herein the focus lies on the maximization of the furfural yield. Therefore the kinetic rate constants of the xylan hydrolysis, the degradation of monomeric sugars to furfural and byproducts and the degradation of furfural are presented. They are compared with literature data. The yield of furfural is limited to about 45% (mol/mol). At lower temperatures the degradation of monomeric sugars to byproducts and at higher temperatures the degradation of furfural is favoured. The catalyst concentration has almost no influence on the selectivity.

## Introduction

Furfural is a high value added product with an increasing global production. Its existence as a platform chemical is justified because of its many applications. Furfural itself can be used as an extractant, fungicide or nematocide.<sup>1</sup> Furfural can be hydrogenated to MTHF 2-methyltetrahydrofuran. MTHF can act as a biofuel component and as an alternative solvent to tetrahydrofuran.<sup>2,3</sup> The most important application of furfural is the production of furfuryl alcohol. It can be further converted to furan resins. One of the advantages of furan resins compared to phenol/formaldehyde resins is that there is no toxic formaldehyde released. There are many other applications of furfural. A good overview is given by Zeitsch.<sup>1</sup>

Furfural is produced by hydrolysis of biomass using Brønsted acids, especially sulfuric acid. The oldest furfural production technology is the Quaker oats process patented in 1923.<sup>4</sup> Herein the reaction takes place at about 150 °C for 5 hours. The yield of furfural in this process is about 40% till 50% of the theoretical value. In addition to the low yield there is another disadvantage: except the energetic conversion there is no use of the side products cellulose and lignin in this process. The kinetics of the Brønsted acid catalyzed xylan hydrolysis to furfural is well known. The formation of byproducts is caused by a reaction of an intermediate with furfural.<sup>1</sup> Because of this knowledge other furfural producing processes are developed.

The BIOFINE and the STAKE process are operating at higher temperatures and shorter reaction times giving a furfural yield of about 70% (mol/mol).<sup>5,6</sup> The SUPRAYIELD process exploits that furfural can't react to byproducts if it's in the vapor phase during the reaction. Another way to suppress the formation of byproducts is the *in situ* extraction of the formed furfural.<sup>7</sup> Weingarten *et al.* report that a furfural yield of 85% (mol/mol) can be achieved while reacting xylose in a biphasic water/methylisobutylketone-system.<sup>8</sup>

Another idea to improve the furfural yield is to change the catalyst. There are some publications using Lewis acids as catalysts.<sup>9–11</sup> Yang *et al.* reported that the conversion of poplar wood in a biphasic water/tetrahydrofuran medium catalyzed by alumina chloride giving a furfural yield of 51% (mol/mol). Under the same reaction conditions using hydrochloric acid the yield is 29% (mol/mol).<sup>10</sup> Mao *et al.* investigated the hydrolysis of corncob with concentrated sea water.<sup>11</sup> They observed a furfural yield of 73% (mol/mol) when a mixture of iron(III)-chloride and acetic acid is used as the catalyst system. Unfortunately, there is no kinetics of the Lewis acid catalyzed xylan hydrolysis published.

In a previous work, the ability of AlCl<sub>3</sub> to catalyze the hydrolysis of xylan during the Ethanosolv pulping of beech wood was demonstrated.<sup>12</sup> It is shown that in this procedure furfural is formed up to 50% (mol/mol). This work is continued in this paper. Here, the kinetics of the xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood is investigated.

## Materials and methods

### Materials

All chemicals were purchased from sigma Aldrich with p.a. quality. The starting material was beech wood chips with the dimensions of about 200 mm × 100 mm × 100 mm. The chemical composition of the wood chips is given in Table 1.

<sup>a</sup>Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany. E-mail: martin.schwiderski@kit.edu; Fax: +49 721 608 22244; Tel: +49 721 608 26511

<sup>b</sup>University of Hohenheim, Garbenstrasse 9, 70599 Stuttgart, Germany. E-mail: Andrea\_Kruse@uni-hohenheim.de; Fax: +49 711 459 24702; Tel: +49 711 459 24700

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details for the determination of the wood composition, graphs for the determination of the kinetic parameters, GC-chromatogram, MS-spectra and NMR-spectra are added. See DOI: 10.1039/c4ra05554c





Experimental details are given in the ESI.† The main part of the C<sub>5</sub>-sugars is xylose. Therefore, xylan is assumed to consist only of anhydroxylose-units.

### Organosolv pulping in microscale and workup

The microscale experiments were done to determine the kinetic rate constants of the xylan hydrolysis. Before the use of the wood chips they were chopped with a granulator. These chips passed a sieve with 2 mm mesh size. About 1 g of the air dried wood chips (5% moisture) were placed in a stainless steel autoclave with a volume of 10 ml. First of all, the solvents for the reactive extractions were prepared. Therefore, 133 mg, 266 mg and 532 mg AlCl<sub>3</sub> were dissolved in 50 ml MilliQ water and filled up to 100 ml with methanol. The resulting concentration of AlCl<sub>3</sub> is 0.01 M, 0.02 M and 0.04 M, respectively. The water-methanol ratio is 1 : 1 (v/v). Then 5.6 ml of the solvent was added into the reactor. The solvent includes water and methanol, therefore a type of Organosolv process was applied. The reactor was placed in a GC-oven and heated for different heating periods. When the oven reached the desired temperature, the time was set to be zero. Therefore, only the time at this temperature is called "reaction time" here. The reactions were carried out from 150 °C till 170 °C.

During the reaction the autoclave was mechanically rotated with 20 rpm. After the desired reaction time the oven was cooled down and the autoclave was left in the oven. After cooling down the suspension was filtered and the residue was washed four times with 5 ml methanol and then four times with 5 ml MilliQ water. The residue was dried at 105 °C over night.

The combined filtrates were filled up to 100 ml with MilliQ water and analyzed for carbohydrates and furfuralic compounds.

### Organosolv pulping in larger scale and workup

There were two experiments in an increased scale done. As the starting material for these experiments uncut wood chips were used. In the first experiment 60 g of the wood chips, in the second experiment 50 g were placed in a nonstirred 500 ml stainless steel reactor. The reactor is equipped with a thermocouple element. The solutions were prepared by dissolving 667 mg AlCl<sub>3</sub> in 250 ml MilliQ water. The aqueous solution was filled up to 500 ml with methanol. The resulting concentration of AlCl<sub>3</sub> is 0.01 M and the water-methanol ratio is 1 : 1 (v/v). In the first experiment 300 ml of the solution and in the second experiment 250 ml of the solution was added. The oven was set at the desired temperature. When the oven reached the desired

temperature, the reaction time was set to be zero. After cooling down the suspension was filtered and washed twice with 100 ml methanol, twice with 100 ml MilliQ water and finally once with 100 ml methanol. An aliquot of the combined filtrates were analyzed for furfuralic compounds.

Then the solution was distilled in a round bottom flask equipped with a Vigreux column under reduced pressure. About 400 ml of the first fraction (methanol rich) was distilled at a boiling point of 33–35 °C at 100 mbar. About 50 ml of the second fraction (water rich) was distilled at a boiling point of 43–45 °C at 100 mbar.

The second fraction of the distillation was three times extracted with 50 ml dichloromethane. The organic layer was dried over magnesium sulphate, the solvent was removed and <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-spectra and a GC-MS-chromatogram were recorded.

The distillation residue was filtered over celite and about 20 ml were extracted five times with 20 ml of ethylacetate. The organic layer was dried over magnesium sulphate, the solvent was removed and an <sup>1</sup>H-NMR-spectrum was recorded.

### Analysis of the Organosolv products

The residue was hydrolyzed using the method of Saeman.<sup>13</sup> The residue was suspended in sulfuric acid (12 M) at room temperature for 45 min. Then 84 ml of MilliQ water was added and the mixture was refluxed for 3.5 h. After cooling down the suspension was filtered and the filtrate was adjusted to a pH of about 9 with 26 wt% ammonia solution. The resulting solution was derivatised according to Sawardeker.<sup>14</sup> This method derivatises monosaccharide to the correspondingly alditolacetates. First 200 µl of the aqueous sample was poured into a 10 ml glass sample tube. Then 2 ml of a fresh prepared NaBH<sub>4</sub>-solution in DMSO (*c* = 0.5 M) was added and the solution was stirred at 60 °C for 1 h. The sample tubes were placed in a cold water bath and 100 µl of an internal standard *myo*-inositol, 200 µl glacial acetic acid, 400 µl 1-methyl-imidazole and 4 ml acetic anhydride were added. The reaction mixture was stirred for 10 min at room temperature. The solution was poured into a separating funnel and the sample tube was washed two times with 5 ml MilliQ water. After cooling down 4 ml of chloroform was added and the layers were separated. The organic layer was again washed twice with 10 ml MilliQ water and dried over magnesium sulfate and measured by an GC "Agilent 5890". The column is "RT 2330". The injection- and the FID-temperature are 275 °C and the oven temperature is 240 °C. The carrier gas is helium with a flow rate of 1 ml min<sup>-1</sup> and the split ratio is 1 : 35.

An aliquot of the filtrate was measured for furfuralic compounds using HPLC on a Merck/Hitachi-device. It is a "Hypersil ODS" column. The mobile phase is a 9 : 1 (v/v)-mixture of acetonitrile and MilliQ water with a flow rate of 1 ml min<sup>-1</sup>. The injection temperature is 30 °C. The samples are detected with an UV-VIS-detector at a wavelength of 290 nm.

The residual solution was with 26 wt% ammonia solution adjusted to a pH of about 9 and derivatised and analyzed for carbohydrates as described above.

Table 1 Chemical composition of the wood chips based on dry matter

Component	Content	Component	Content
Anhydroglucose	35.8%	Anhydropyranose	0.3%
Anhydroxylose	17.7%	Klason-lignin	22.3%
Anhydrogalactose	1.5%	Acid soluble lignin	2.1%
Anhydromannose	1.4%	Extractives	1.5%
Anhydroarabinose	0.6%	Others	16.8%





The NMR-spectra were recorded on 250 MHz Bruker device using CDCl<sub>3</sub> as the solvent.

GC-MS Analysis was carried out on a Trace Ultra GC coupled with a DSQ II quadrupole MS detector from Thermo Scientific. The samples were diluted in a 1 : 100 ratio in dichloromethane and were analyzed using split injection at 523 K (injector temperature) on a 25 m ULTRA 2 silica column ((5% phenyl)-methylpolysiloxane) from Agilent Technologies. A constant gas flow rate of 1 ml min<sup>-1</sup> and a split ratio of 100 with the following temperature program were applied: initial temperature 313 K, increased at 6 K min<sup>-1</sup> to 473 K, further increased with 8 K min<sup>-1</sup> to a final 573 K, kept for 5 min. The MS detector was operated in positive ionization mode at 70 eV with an ion source temperature of 473 K.

### Post analysis method

After analyzing for the furfural concentration a sample is distilled over a Vigreux column under reduced pressure. Approximately 50 ml of the water rich fraction (boiling point ≈ 44 °C; pressure ≈ 100 mbar) is extracted three times with 50 ml dichloromethane, the organic phase is dried and <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR-spectra and a GC-MS-chromatogram are recorded.

### Kinetic modeling

The experimental procedure for the determination of the kinetic data is done as described above. The microscale experiments are used to determine the kinetic parameters.

The determination of the kinetic parameters is done with the program Matlab.<sup>15</sup> To calculate them the kinetic model with the BDF (backward differential formula), which is an implicit numerical method, are integrated. The difference between the measured data and the integrated kinetic model are minimized. In order to do this, this problem is treated as a least-square-problem using the Levenberg–Marquardt-formula. It is solved dependent on the kinetic parameters. The solution of the Levenberg–Marquardt-formula leads to the desired kinetic parameters.

The reaction model used is shown in Fig. 1. In 1955, Kobayashi and Sakai found that the xylan hydrolysis reaction rate decreases after about 70% conversion.<sup>16</sup> This observation

leads to a biphasic reaction model. Herein there are two types of xylan introduced, the fast and the slow reacting xylan. The amount of the fast reacting xylan is about 65% and this value differs just slightly for most of the materials.<sup>17</sup> In this study for a catalyst concentration of 0.01 M and 0.02 M it is also calculated with an initial fast reacting xylan amount of 65%. In the case of using the 0.04 M concentrated solution the Saeman model is used.<sup>18</sup> Herein the reaction model of Fig. 1 can be also used with an initial fast reacting xylan amount of 100%. The quantity of xylan is expressed as anhydroxylose [mol] divided by the initial anhydroxylose, 0 [mol]. Also all the other components are expressed in regard to anhydroxylose.

Xylose, especially if a Lewis acid is used, tend to isomerize to xylulose and lyxose.<sup>19</sup> These carbohydrates are summed as monomeric sugars MS.

It is assumed that all the reactions follow first order kinetics. This leads to the differential rate equations (eqn (1)–(4)):

$$\frac{d[\text{xylan}]}{dt} = \frac{d([\text{xylan}_f] + [\text{xylan}_s])}{dt} = -k_f[\text{xylan}_f] - k_s[\text{xylan}_s] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{oligoxylose}]}{dt} = k_f[\text{xylan}_f] + k_s[\text{xylan}_s] - k_2[\text{oligoxylose}] \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{MS}]}{dt} = k_2[\text{oligoxylose}] - k_3[\text{MS}] - k_4[\text{MS}] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{furfural}]}{dt} = k_3[\text{MS}] - k_5[\text{furfural}] \quad (4)$$

## Results and discussion

In Fig. 2 the kinetics of the xylan hydrolysis are shown. From left to right the temperature is increasing and from up to down the catalyst concentration is increasing. For the lower concentrated (0.01 M and 0.02 M) samples A–F, the biphasic reaction model is used. For the higher concentrated samples (0.04 M) G–I, the Saeman model is used.

As can be seen in Fig. 2 it is necessary to take the oligoxylose content into account. Its amount is in between 38 and 55%

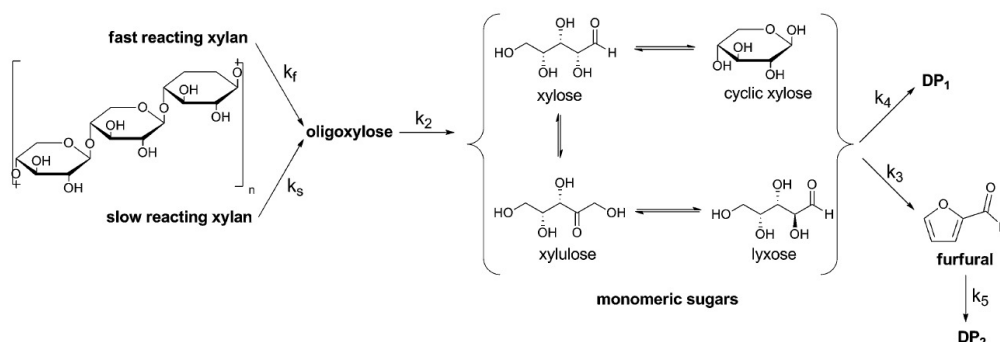


Fig. 1 Reaction model used to determine the kinetic rate constants of the xylan hydrolysis. MS ≡ monomeric sugars; DP ≡ degradation products, in the following text also often described as byproducts.



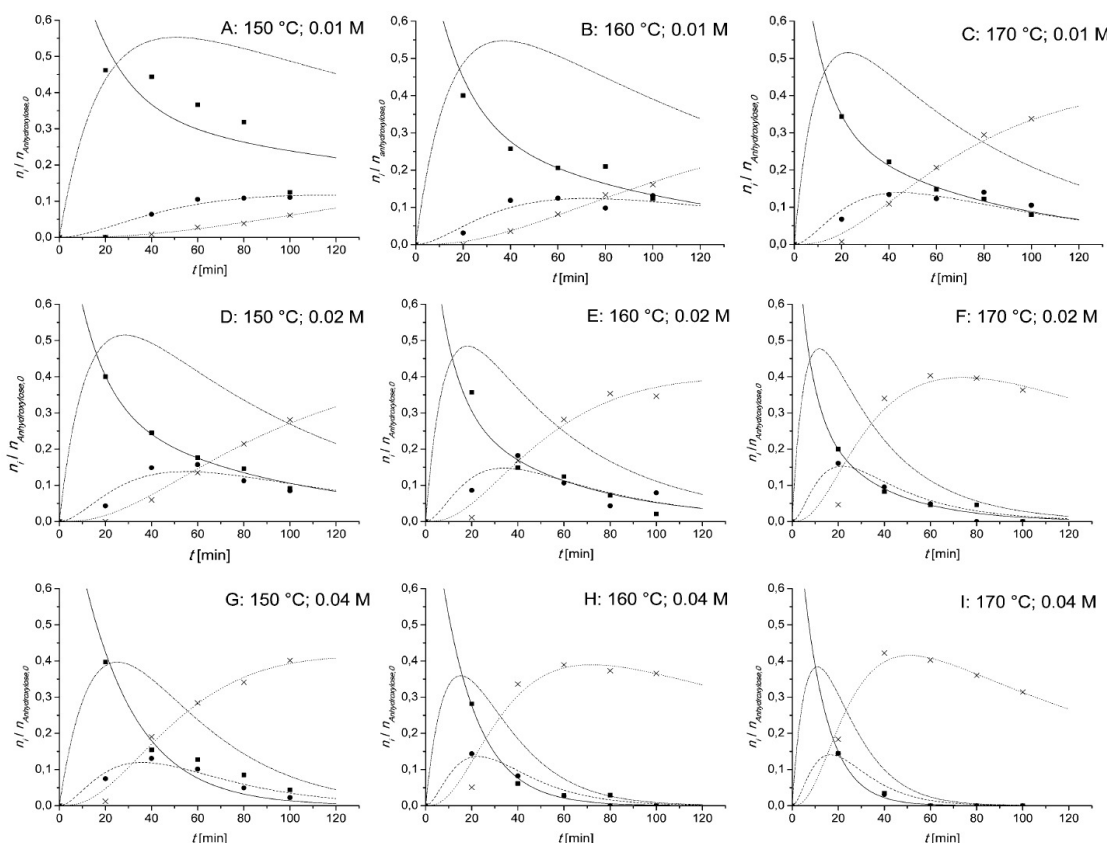


Fig. 2 Kinetic plots of the xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood. ■ xylan; ● monomeric carbohydrates; × furfural; solid line: fitted xylan; dashed line: fitted monomeric carbohydrates; dotted line: fitted furfural; dashed/dotted line: calculated oligoxylose; reaction conditions: (A): 150 °C, 0.01 M  $\text{AlCl}_3$ ; (B): 160 °C, 0.01 M  $\text{AlCl}_3$ ; (C): 170 °C, 0.01 M  $\text{AlCl}_3$ ; (D): 150 °C, 0.02 M  $\text{AlCl}_3$ ; (E): 160 °C, 0.02 M  $\text{AlCl}_3$ ; (F): 170 °C, 0.02 M  $\text{AlCl}_3$ ; (G): 150 °C, 0.04 M  $\text{AlCl}_3$ ; (H): 160 °C, 0.04 M  $\text{AlCl}_3$ ; and (I): 170 °C, 0.04 M  $\text{AlCl}_3$ . The reaction temperature and the catalyst concentration are additionally shown on top right of each graph.

(mol/mol). It is not suitable to use the steady state approximation. The temperature has no influence of the maximum concentration of oligoxylose. Its value is constant at about 53%, 49% and 37% (mol/mol), respectively. Both parameters, the temperature and the catalyst concentration, influence the time until the oligoxylose maximum occurs. With increasing parameter values, the time that oligoxylose reaches its maximum is decreased.

The monomeric carbohydrates are in every case less concentrated. Their maximum is in between 10% and 15% (mol/mol). For low temperatures and low catalyst concentrations (A and B), the amount of monomeric carbohydrates is constant at about 10% (mol/mol) for a long period of time.

The maximum furfural amounts are given in Table 2. At 0.01 M and 0.02 M catalyst concentration the furfural yield is increasing with increasing temperature. At 0.04 M it is quite constant at 40% (mol/mol). A similar tendency can be observed, if the temperature is set as constant and the catalyst concentration varies. At 150 °C the yield increases with increasing catalyst concentration. At 160 °C and 170 °C it is quite constant.

Table 2 Maximum furfural yields during Methanosolv pulping of beech wood. The values are calculated with Matlab and given as percentage of theoretical yield. In brackets are the corresponding reaction times given

	150 °C	160 °C	170 °C
0.01 M $\text{AlCl}_3$	0.30 (717 min)	0.36 (346 min)	0.42 (188 min)
0.02 M $\text{AlCl}_3$	0.32 (258 min)	0.39 (139 min)	0.40 (74 min)
0.04 M $\text{AlCl}_3$	0.39 (72 min)	0.42 (51 min)	0.41 (131 min)

The yield of all experiments is in the range of 30 and 42% (mol/mol) comparable with the Quaker Oats process but much less in the BIOFINE process. In the BIOFINE process there is almost 70% of the theoretical furfural yield reached.

The graph in Fig. 3 shows the difference between the measured and the calculated values of Fig. 2. If there were no differences between the calculated and the measured values the data points would be on the straight with the intercept through the origin and a slope of one. The mean error  $\delta$  is calculated as the mean variation of a linear regression with (eqn (5)).





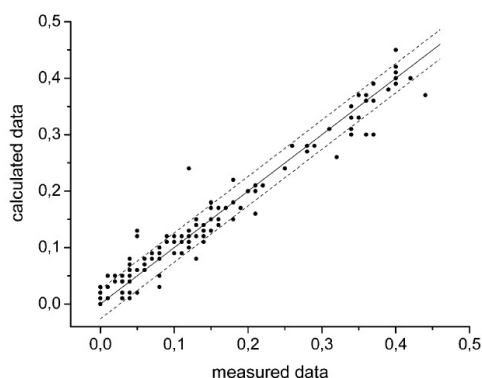


Fig. 3 Comparison of the measured and with the Matlab calculated amounts of xylan, monomeric sugars and furfural. The solid line has an intercept of zero and a slope of one. The dashed lines are the upper and the lower boundaries of the mean error.

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (CV_i - r - sMV_i)^2} \quad (5)$$

herein CV and MV are the calculated and measured values:  $r$  and  $s$  are the intercept and the slope, respectively. Because  $r$  is zero and  $s$  is one, (eqn (5)) simplifies to (eqn (6)). The mean error of the calculated values is about 2.6%. Thus, the calculated

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (CV_i - MV_i)^2} \quad (6)$$

values with Matlab are in a good agreement with the experimental ones.

#### Temperature dependency of the kinetic constants

The reaction rate constant is dependent on the temperature and the catalyst concentration. This correlation can be expressed as the following equations (eqn (7)) and the logarithmic form (eqn (8)).

$$k = k(c, T) = k_0 c^m \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\ln k = \ln k_0 + m \ln c - \frac{E_A}{RT} \quad (8)$$

herein  $k$  is the rate constant in  $\text{min}^{-1}$ ,  $k_0$  is the pre-exponential factor in  $\text{min}^{-1}$ ,  $c$  the catalyst concentration in  $\text{mol l}^{-1}$ ,  $E_A$  is the activation energy in  $\text{J mol}^{-1}$ ,  $R$  is the universal gas constant in  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  and  $T$  is the temperature in K.

Bhandari *et al.* showed that the activation energy is independent of the catalyst concentration.<sup>20</sup> Furthermore it is assumed that the pre-exponential factor  $k_0$  and the exponent  $m$  are temperature independent. By using (eqn (9)) the activation energy.

$$\ln k = a - \frac{E_A}{RT} \quad (9)$$

can be determined by plotting the logarithm of the rate constants against the reciprocal temperature. In (eqn (9)) the parameter  $a$  is independent of the temperature but it depends on the catalyst concentration. In ESI Fig. S1† the Arrhenius-plots at three different catalyst concentrations are shown. The mean activation energies are determined as the arithmetic mean  $\bar{E}_A$  and the error  $\Delta\bar{E}_A$  is calculated as the mean error of the mean value using (eqn (10)). In this equation  $j$  is the reaction pathway  $f, s, 2, 3, 4$  or  $5$ .

$$\Delta\bar{E}_A = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \left( \sum_{i=1}^n E_{A,i,j}^2 - n\bar{E}_{A,j}^2 \right)} \quad (10)$$

The mean values and mean errors of the activation energy are given in Table 3.

#### Concentration dependency of the kinetic constants

The parameter  $a$  is determined by repeated plotting the logarithm of the rate constants against the reciprocal temperature. This time the slope is set as constant using the mean activation energies and the mean errors of Table 3. The resulting plots are shown in ESI Fig. S2.†

As already mentioned before the parameter  $a$  is temperature independent but it depends on the catalyst concentration. Equate (eqn (8) and (9)), the parameter  $a$  can be expressed as (eqn (11)).

$$a = a(c) = \ln k_0 + m \ln c \quad (11)$$

By plotting parameter  $a$  against the logarithm of the catalyst concentration the last two parameters  $k_0$  and  $m$  can be determined. The plots are shown in ESI Fig. S3.† These values are also given in Table 3. The error of  $m$  is expressed as the mean error of the linear regression of Fig. S3.† The mean error of the calculated values using (eqn (7)) is calculated using (eqn (6)). It is with 3.7% a little bit higher than the calculated mean errors with Matlab (2.6%), but it is still in a very good agreement with the experimental data.

Thus (eqn (7)) and the values from Table 3 can be used to predict the kinetics of the xylan hydrolysis in the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed Methanosolv pulping of beech wood. Now it is examined which reaction conditions are necessary to achieve a maximum yield of furfural. Therefore the yield is shown in Fig. 4 in dependency of the catalyst concentration and the temperature. In this graph the yields are calculated with Matlab using (eqn (7)) and the parameters from Table 3. First of all it is seen that in the temperature range from 140 °C till 200 °C and in the catalyst concentration range from 0.01 M to 0.12 M the maximum furfural yield is in between 31% and 45% (mol/mol). By increasing the catalyst concentration the maximum furfural yield is also increasing. By increasing the temperature, the maximum furfural yield has a maximum in between 180 °C and 190 °C. The maximum is in the same temperature range for every catalyst concentration.

This behavior can be explained by discussing the kinetic parameters from Table 3. Therefore the kinetic rate constants



Table 3 Kinetic constants of the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood. The unit of  $k_0$  is  $\text{min}^{-1}$ 

	$k_f$	$k_s$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$
$E_A$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$52 \pm 4$	$90 \pm 5$	$83 \pm 8$	$83 \pm 14$	$47 \pm 7$	$131 \pm 9$
$\ln k_0$	$15 \pm 1$	$26 \pm 1$	$24 \pm 2$	$24 \pm 4$	$14 \pm 2$	$35 \pm 3$
$M$	0.65	1.30	$1.26 \pm 0.09$	$1.08 \pm 0.12$	$0.98 \pm 0.29$	$1.07 \pm 0.24$

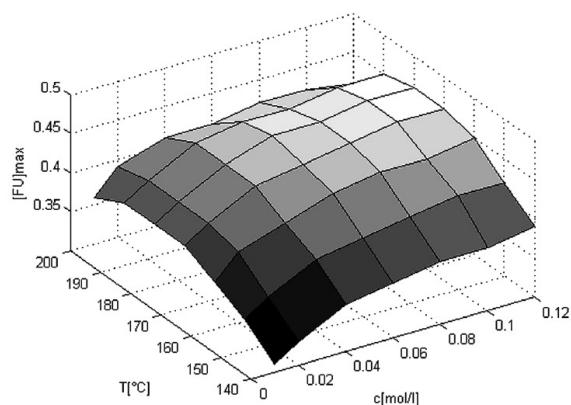
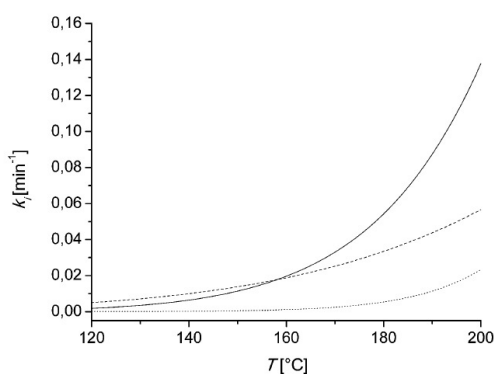


Fig. 4 3-D-plot of the maximum furfural yields in dependency of the catalyst concentration and the temperature. The yields are calculated with Matlab using (eqn (7)) and the values from Table 3.

$k_3$ ,  $k_4$  and  $k_5$  are plotted in dependency of the temperature and the catalyst concentration. In Fig. 5, these rate constants in dependence of the temperature at a constant catalyst concentration are shown. At lower temperatures until 180 °C,  $k_3$  has the highest value. That means until this temperature is reached, the formation of the undesired byproducts  $\text{DP}_1$  is favored. Above 180 °C, the rate constant  $k_4$  gets more dominant, thus the formation of the desired furfural is now favored. The activation energy can be discussed as the temperature dependent term of the kinetic rate constants. The activation

Fig. 5 Kinetic rate constants  $k_3$  (solid line),  $k_4$  (dashed line) and  $k_5$  (dotted line) in dependency of the temperature and a constant catalyst concentration of  $c = 0.01$  M. The rate constants are calculated using (eqn (7)) and the parameters of Table 3.

energy of  $k_5$  shows with  $131\,000\text{ J mol}^{-1}$  the highest value compared to the other rate constants. Thus at higher temperatures the degradation of furfural to the degradation products  $\text{DP}_2$  gets more and more dominant. Both facts, at lower temperatures  $k_3$  is more favored than  $k_4$  and at higher temperatures  $k_5$  is getting more dominant, lead to a limited yield of 30% till 45 (mol/mol) of furfural.

The concentration dependency of the furfural yield is not such high. The parameter  $m$  is for  $k_3$ ,  $k_4$  and  $k_5$  quite similar in the range of one. Thus the catalyst concentration has less influence on the furfural selectivity but of course a huge influence on the reaction time (Table 2).

### Results of the larger scale experiment

In this section it is checked, whether the furfural yield can be predicted using different experimental conditions and scales. Therefore, two experiments were done in a 500 ml non-stirred stainless steel autoclave. The catalyst concentration used is 0.01 M. There are several differences in between the micro-scale and the larger scale experiments. To determine the kinetic parameters of the xylan hydrolysis, reactors of 10 ml volume are used. The wood chips are cut with a granulator before usage. The resulting chips have a diameter of less than 2 mm. The liquor to wood ratio is constant at 5.6 : 1 (v/wt). During the reaction the reactor is rotated mechanically with about 20 rpm. The larger scale experiment is done in a 500 ml non-stirred reactor. The wood chips are not grinded before usage. They have dimensions of about 200 mm  $\times$  100 mm  $\times$  100 mm. The liquor to wood ratios differs with 5 : 1 and 6 : 1 just slightly from the microscale experiment. The experimental conditions are summarized in Table 4. Probably the most important difference is the heating period because of the different sizes of the reactors. In the microscale experiments it is assumed that there is no temperature difference between the reactor and the external heating source. The reactor in the larger scale experiments is equipped with a thermocouple element. The heating profiles are shown in Fig. 6. The data points are fitted as described in the following text. After filling the reactor with wood chips and the liquor the oven is tuned to 170 °C in the one and to 180 °C in the other experiment. When the oven has reached the desired temperature the reaction time is set as zero. The temperature is kept for 120 min and the oven temperature is tuned to 25 °C afterwards. It is difficult to find a function which fits the data points over the whole range. Therefore the heating period from zero till 120 min and the cooling period from 120 min till 150 min are fitted separately. A fifth grade polynomial (eqn (12)) is used (Fig. 6).





Table 4 Comparison of the experimental conditions of the microscale and the bigger scale experiments and comparison of the calculated and the measured furfural yields

	Sample 1	Sample 2	Microscale
Reactor volume [ml]	500	500	10
Wood chips	Uncut	Uncut	Cut
Cat.-conc. [mol l <sup>-1</sup> ]	0.01	0.01	Various
Liquor : wood-ratio (v/w)	5	6	5.6
Desired oven temp. [°C]	170	180	Various
Calculated furfural yield	21%	35%	
Measured furfural yield	17%	35%	

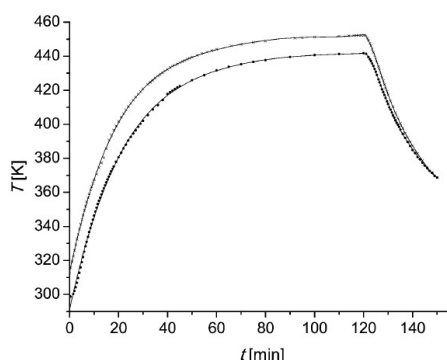


Fig. 6 Temperature profiles of the larger scale experiments. ●: the oven temperature is set as 170 °C. ×: the oven temperature is set as 180 °C. Solid line: polynomial fits of the data points.

$$T(t) = \begin{cases} g_1 + g_2t + g_3t^2 + g_4t^3 + g_5t^4 + g_6t^5; & 0 \leq t \leq 120 \\ h_1 + h_2t + h_3t^2 + h_4t^3 + h_5t^4 + h_6t^5; & 120 \leq t \leq 150 \end{cases} \quad (12)$$

The concentrations of xylan and its degradation products can be calculated with Matlab using (eqn (13)). This equation is equal

$$k = k(c, T, t) = k_0 c^m \exp\left(-\frac{E_A}{RT(t)}\right) \quad (13)$$

to (eqn (7)), but here the temperature and thus the kinetic rate constants are time dependent. In (eqn (13)) the different catalyst to wood ratios should also be considered. To determine the kinetic rate constants at 0.01 M catalyst concentration, a ratio of catalyst to initial anhydroxylose units of 0.038 (mol/mol) is used. In sample 1 and 2 ratios of 0.042 (mol/mol) and 0.035 (mol/mol) are used. Because the difference of these ratios is very less the catalyst to wood ratios are neglected in (eqn (13)).

The calculated furfural concentration profiles are shown in Fig. 7. Up to 35 min for sample 2 and 45 min reaction time for sample 1 there are no significant changes in the furfural concentration. A comparison with the temperature profile of Fig. 6 leads to the conclusion that the reaction is very slow below 150 °C (423 K). The same can be concluded at reaction times

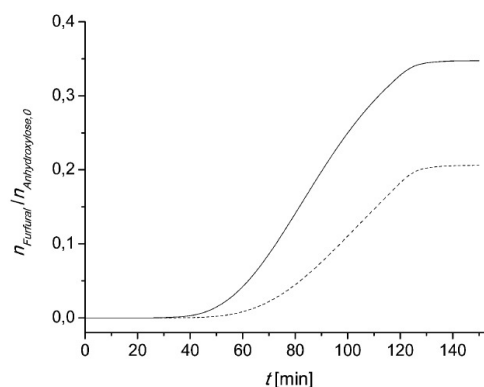


Fig. 7 Calculated furfural concentration profile in the larger scale experiment using (eqn (7)). Dashed line: sample 1; solid line: sample 2.

higher than 130 min. There is neither a significant increase nor a decrease of the furfural concentration seen.

The calculated and the measured furfural yields are compared in Table 4. The comparison of the measured and the calculated furfural yields shows that the kinetic model, the kinetic rate equation (eqn (13)) and the parameters from Table 3 can be used to predict the furfural yield in a pretty good agreement to the experimental values.

After analyzing sample 2 for the furfural concentration, it is treated with the "Post-analysis method". The components furfural, 5-methylfurfural and methyl lactate can be clearly identified evaluating the spectra (The spectra and the chromatogram are shown in ESI Fig. S4–S9†). It is reported that as furfural also 5-methylfurfural forms an azeotrope with water.<sup>1</sup> The origin of the formation of 5-methylfurfural is the conversion of 5-methylpentosanes which are contained in lignocellulosic biomass. To confirm the appearance of lactic acid derivatives, 20 ml of the distillation residue is extracted five times with 20 ml ethylacetate, the organic phase is dried, the solvent evaporated and an <sup>1</sup>H-NMR-spectrum is recorded (The spectrum is shown in ESI Fig. S11†). The spectrum confirms the appearance of lactic acid or one of its derivatives. M. S. Holm *et al.* reported that the Sn-beta-zeolite catalyzes the conversion of xylose to methyl lactate.<sup>21</sup> C. B. Rasrendra *et al.* were using alumina salts for the conversion of glucose in aqueous media.<sup>22</sup> They found that these salts catalyze not only the formation of 5-hydroxymethylfurfural but also the formation of lactic acid. Thus it can be assumed that there are two main products in the conversion of xylan in the AlCl<sub>3</sub> catalyzed Methanosolv pulping of beech wood, furfural and lactic acid.

#### Comparison of the kinetic rate constants with literature data

In this work, the kinetic rate constants for the xylan degradation are investigated using AlCl<sub>3</sub> as a Lewis acid in an Organosolv pulping process of beech wood. These data are compared with other Organosolv pulping experiments using different kinds of catalysts.



Table 5 Comparison of the activation energies and the pre-exponential factor of the xylan hydrolysis under different conditions. Entry 1 uses the Saeman model for the xylan hydrolysis, entry 2 and entry 3 the biphasic reaction model. Initial fast reacting xylan content in entry 2 is about 50%, in entry 3 65%. frX = fast reacting xylan; srX = slow reacting xylan. The parameter  $a$  includes the pre-exponential factor and the concentration dependency of the kinetic rate constant (see (eqn (11))

	Entry 1	Entry 2	Entry 3
Source	Spruce wood	Giant reed	Beech wood
Solvent	EtOH : H <sub>2</sub> O = 1 : 1 (v/v)	EtOH : H <sub>2</sub> O = 2 : 3 (v/v)	MeOH : H <sub>2</sub> O = 1 : 1 (v/v)
Liquor to solid (v/wt)	6	6	5.6
Catalyst	SO <sub>2</sub>	NaOH	AlCl <sub>3</sub>
Catalyst to solid (wt/wt)	75	25	0.007
$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	155	frX: 74 srX: 141	frX: 52 srX: 90
$a$	40	frX: 21 srX: 35	frX: 12 srX: 20
Reference	23	24	This work

### Xylan hydrolysis

In Table 5 the parameters for the xylan hydrolysis under various conditions are given. The activation energies are in the case of using a Brønsted acid (entry 1) or a Brønsted base (entry 2) much higher than using a Lewis acid (entry 3) as a catalyst. Very impressive is the case of using a Lewis acid, there is much less catalyst needed to reach similar values of the parameter  $a$ .

### Monomeric sugars degradation

In Table 6 the kinetic data of the degradation of xylose are shown. Entries 1–3 are using a xylose decay following first order kinetics. It is seen that either in the non-catalyzed (entry 1) or the Brønsted acid catalyzed (entry 2 and 3) reactions the activation energy is higher than in the Lewis acid catalyzed (entry 4) reaction. In a previous work it was shown that Lewis acids are able to catalyze the isomerization of xylose to xylulose.<sup>12</sup> The degradation of the ketose xylulose is much faster than the degradation of the corresponding aldose xylose. That is why the activation energy of the Lewis acid catalyzed reaction is less compared to the Brønsted catalyzed one.

Following the selectivity of the furfural formation will be discussed. Therefore the kinetic data are compared in Table 7. In the Brønsted acid catalyzed formation of furfural the byproducts are formed by reaction of the furfural and a nonvolatile intermediate of the xylose degradation.<sup>8</sup> Thus it ( $a_4$ , entry 1, Table 7) is a second order reaction. In entry 1 and entry 2 the formation of the byproducts ( $k_4$ ) is favored at lower temperatures. In the case of using a Brønsted acid as a catalyst this problem of the limited furfural yield at lower temperatures can be solved by distillation the reaction medium. The furfural is in the vapor phase and can't react with intermediates. In the

Table 7 Comparison of the kinetic data of the furfural formation via pathway 3 and the byproducts formation via pathway 4 (Fig. 1)

Entry	Catalyst	$E_{A,3}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$a_3$ [min <sup>-1</sup> ]	$E_{A,4}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$a_4^a$	Ref.
1	0.1 M HCl	124	30	72	18	8
2	0.1 M AlCl <sub>3</sub>	83	22	47	12	This work

<sup>a</sup> The unit of  $a_4$  is for entry 1 is 1 mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> and for entry 2 min<sup>-1</sup>.

“Suprayield” and “Batch reactive distillation process” yields in excess of 85% (mol/mol) of theoretical are reported.<sup>8,9</sup> Conventionally furfural processes reach a yield of about 50% (mol/mol). In the Lewis acid catalyzed xylose dehydration the byproducts are not formed by reaction of furfural with an intermediate. A reactive distillation at lower temperatures would not give any yield improvements.

### Furfural degradation

In Table 8 the kinetic data of the furfural degradation are shown. In the case using neither catalyst nor hydrochloric acid (entry 1–3) the activation energy is lower compared to using AlCl<sub>3</sub> (entry 7) as a catalyst. If sulfuric acid or formic acid is used (entry 4–6) the activation energy is in the same range. This is a huge commonly difference of the concentration dependent parameter  $a$  for Brønsted and Lewis acids in entries 1 till 6. This parameter is much lower than in entry 7. This means that even at high temperatures, the degradation of furfural, if a Brønsted acid is used, is low compared to the furfural formation. Thus, using higher temperatures the furfural degradation via reaction pathway 5 (Fig. 1) can be neglected. The “STAKE”

Table 6 Kinetic data of the degradation of xylose in entry 1–3 and of monomeric sugars in entry 4

Entry	Solvent	Catalyst	$E_{A,3+4}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$a_{3+4}$ [min <sup>-1</sup> ]	Ref.
1	Water	None	123	27	25
2	Water	0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	134	32	20
3	Water	0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	114	24	26
4	Water/MeOH	0.05 M AlCl <sub>3</sub>	68	17	This work





Table 8 Kinetic data of the furfural degradation

Entry	Catalyst	$E_{A,5}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$a_5$ [min <sup>-1</sup> ]	Ref.
1	None	59	12	25
2	0.1 M HCl	48	7	27
3	0.1 M HCl	68	13	8
4	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92	6	28
5	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125	7	29
6	0.1 M HCOOH	135	7	30
7	0.1 M AlCl <sub>3</sub>	131	33	This work

and the "BIOFINE" processes are operating at temperatures above 200 °C with a theoretical furfural yield of about 70% (mol/mol).<sup>15,16</sup> Working at these temperatures in the AlCl<sub>3</sub> catalyzed hydrolysis of xylan would not improve the furfural yield because of the fast furfural degradation (see also Fig. 5).

## Conclusions and future work

In this work the kinetics of the AlCl<sub>3</sub> catalyzed xylan hydrolysis during Methanosolv pulping of beech wood is investigated. The xylan hydrolysis using the Lewis acid AlCl<sub>3</sub> is faster than using a Brønsted acid or base. In addition there is much less catalyst needed for the conversion. The kinetics of the Brønsted and the Lewis acid catalyzed xylose degradation shows the same tendency: at lower temperatures the formation of byproducts and at higher temperatures the formation of furfural is favored. But the nature of the byproducts is different. In the Brønsted acid catalyzed xylose dehydration the origin of the byproducts is a reaction in between an intermediate and furfural. Using AlCl<sub>3</sub> as a catalyst the formation of lactic acid and its derivatives is observed. The amount of lactic acid is not quantified and this will be done in future work. Another important difference in between the catalysts is the degradation of furfural. In the Brønsted acid catalyzed case, this degradation can be neglected in a wide temperature range. In the Lewis acid catalyzed case, the furfural degradation plays an important role at higher temperatures and reduces the furfural yield. Thus if AlCl<sub>3</sub> is used, a limited furfural yield of 45% (mol/mol), in xylose dehydration can be summarized: at lower temperatures the formation of byproducts (lactic acid) is favored and at higher temperatures the degradation of furfural gets more important. The selectivity for the furfural formation is nearly independent of the catalyst concentration. The xylose dehydration to furfural, the degradation to byproducts and the degradation of furfural show almost the same concentration dependencies.

In this work exclusively the xylan hydrolysis is investigated. To make an assessment of the AlCl<sub>3</sub> catalyzed Methanosolv pulping of lignocellulosic biomass there are more properties which have to be discussed. The quantity and quality of the residual cellulose is one of the key factors of an Organosolv process. Also the delignification and the properties of the Organosolv lignin play an important role of the efficiency of an Organosolv process. The cellulose and the lignin may have an

influence on the kinetics of the xylan hydrolysis. However, the influence is not considered in this work.

The kinetic data of the xylan hydrolysis are obtained in the temperature range from 150 °C till 170 °C and a catalyst concentration range from 0.01 M till 0.04 M. To do a more detailed assessment of this process more experiments in a wider temperature and catalyst concentration range are necessary.

## Notes and references

- 1 K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, Elsevier, 2000, vol. 13.
- 2 D. H. B. Rippin and M. Vetelino, *Synlett*, 2003, 2353.
- 3 F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankemeyer and W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 5510.
- 4 H. J. Brownlee and C. S. Miner, UK Pat., 203691-A, 1923.
- 5 S. W. Fitzpatrick, *US. Pat.*, 4897497, 1990.
- 6 D. B. Brown and R. Bender, *US. Pat.*, 4211163, 1978.
- 7 K. J. Zeitsch, *US. Pat.*, 6743928-B1, 2000.
- 8 R. Weingarten, J. Cho, W. C. Connor Jr and G. W. Huber, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1423.
- 9 J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali and R. T. Raines, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1268.
- 10 Y. Yang, C. Hu and M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, 2012, **14**, 509.
- 11 L. Mao, N. Gao and A. Li, *Green Chem.*, 2013, **15**, 727.
- 12 M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl and D. Dockendorf, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1569.
- 13 J. F. Saeman, J. L. Bubl and E. E. Harris, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1945, **17**, 35.
- 14 J. S. Sawardeker, J. H. Stoneker and A. Jeans, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1602.
- 15 MATLAB, 2001, The Math works, Inc.
- 16 T. Kobayashi and Y. Sakai, *Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **20**, 1.
- 17 S. E. Jacobsen and C. E. Wyman, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2000, **84–86**, 81.
- 18 J. F. Saeman, *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 43.
- 19 V. Choudhary, A. B. Pinar, S. I. Sandler, D. G. Vlachos and R. F. Lobo, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1724.
- 20 N. Bhandari, D. G. Macdonald and N. N. Bakshi, *Biotechnol. Bioeng.*, 1984, **26**, 320.
- 21 M. S. Holm, Y. J. Pagán-Torres, S. Saravanamurugan, A. Riisager, J. A. Dumesic and E. Tarning, *Green Chem.*, 2012, **14**, 702.
- 22 C. B. Rasrendra, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisamito and A. J. Heeres, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 1241.
- 23 M. Iakovlev, T. Pääkkönen and A. van Heiningen, *Holzforchung*, 2009, **63**, 779.
- 24 A. A. Shatalov and H. Pereira, *Carbohydr. Polym.*, 2005, **59**, 435.
- 25 J. Qi and L. Xiuyang, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007, **15**, 666.
- 26 W. Qi, S. Zhang, Q. Xu, Z. Ren and Y. Yan, *Chin. J. Process Eng.*, 2008, **8**, 1332.



## Paper

- 27 I. Rose, N. Epstein and A. Watkinson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 843.
- 28 D. Root, J. Seaman, J. Harris and W. Neill, *For. Prod. J.*, 1959, **9**, 158.
- 29 G. Marcotullio, M. A. Tavares Cordoso, W. De Jong and A. H. M. Verkooijen, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2009, **7**, A67.
- 30 K. Lamminpää, J. Ahola and J. Tanskanen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 6297.



## Aluminiumchlorid-katalysierter Organosolv-Aufschluss von Buchenholz

Martin Schwiderski<sup>1,\*</sup> und Andrea Kruse<sup>1,2</sup>

DOI: 10.1002/cite.201400096

Der Organosolv-Aufschluss ist ein Verfahren, um lignocellulosehaltige Biomasse in ihre Bestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufzutrennen. Üblicherweise wird dieses Verfahren Brønsted-sauer-katalysiert durchgeführt. In dieser Arbeit wird die Brønsted-Säure durch die Lewis-Säure Aluminiumchlorid ersetzt. Um ähnliche Produkteigenschaften des aufgeschlossenen Holzes, wie hoher Cellulosegehalt sowie hohe Hemicellulose- und Lignin-Entfernung, zu erhalten, wird im Vergleich zur Schwefelsäure deutlich weniger Aluminiumchlorid benötigt. Außerdem katalysiert Aluminiumchlorid den Zerfall von Xylose zu den wichtigen Basischemikalien Furfural und Milchsäure.

**Schlagwörter:** Aluminiumchlorid, Furfural, Lewis-Säure, Lignocellulose, Milchsäure, Organosolv

*Eingegangen:* 03. Juli 2014; *revidiert:* 09. März 2015; *akzeptiert:* 21. April 2015

### Aluminium Chloride Catalyzed Organosolv Pulping of Beech Wood

The Organosolv pulping is a process to separate lignocellulosic biomass into its components cellulose, hemicellulose and lignin. Usually this process is catalyzed by Brønsted acids. In this work the Brønsted acid is replaced by the Lewis acid aluminum chloride. Much less aluminum chloride is needed to achieve similar pulp properties like high cellulose recovery, high hemicellulose and lignin removal. Also aluminum chloride catalyzes the degradation of xylose to the important basic chemicals furfural and lactic acid.

**Keywords:** Aluminum chloride, Furfural, Lactic acid, Lewis acid, Lignocellulose, Organosolv

### 1 Einleitung

Lignocellulosehaltige Biomasse besitzt ein großes Potenzial die fossilen Energieträger zu ersetzen. Lignocellulosen bestehen hauptsächlich aus den drei Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose sowie Lignin. Die Cellulose sowie die Hemicellulose sind Lieferanten für C<sub>6</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate. Diese können nachfolgend auf chemischem oder biochemischem Weg zu Plattformchemikalien umgesetzt werden. Dazu gehören nach Bozell und Petersen die aliphatischen C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Bausteine Ethanol, Milchsäure, Bernsteinsäure, Lävulinsäure, Sorbitol sowie die Aromaten 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Furfural [1]. Das Lignin ist aufgrund seiner bereits aromatischen Struktur wichtiger Lieferant für Phenole.

Bei der Gewinnung von Glucose aus Cellulose ist die Hydrolysierbarkeit der entscheidende Faktor. Die Effizienz der sowohl enzymatischen als auch chemisch katalysierten Hydrolyse hängt von den Faktoren Cellulosekristallinität, Kettenlänge, zugängliche Oberfläche und dem Ligninanteil ab [2–4]. Um diese Faktoren im Hinblick auf die Hydrolysierbarkeit der Cellulose zu verbessern, werden Vorbehandlungsmethoden angewendet. Sie können in verschiedene Bereiche eingeteilt werden: Die mechanische, die thermische, die alkalische, die saure, die oxidative und die Organosolv-Vorbehandlung. Einen Überblick über Vorbehandlungsmethoden geben Hendriks et al. sowie Mosier et al. [5, 6].

In dieser Arbeit liegt der Fokus bei dem Organosolv-Aufschluss. Dazu wird Lignocellulose in einem organischen Lösungsmittel/Wasser-Gemisch thermisch behandelt. Am wirtschaftlichsten wird dabei der Einsatz von Methanol oder Ethanol angesehen. Während des Organosolv-Aufschlusses werden diese Alkohole freigesetzt und somit können hohe Rückgewinnungsraten von über 100 % erreicht werden [7]. Als Katalysatoren können sowohl Säuren als auch Basen eingesetzt werden. Der Organosolv-Aufschluss stellt eine Möglichkeit der Trennung von Cellulose, Hemi-

<sup>1</sup>Martin Schwiderski (martin.schwiderski@kit.edu), Prof. Andrea Kruse, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Katalyseforschung und -technologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland; <sup>2</sup>Prof. Andrea Kruse, Universität Hohenheim, Institut für Agrartechnik, Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart, Deutschland.



cellulose und Lignin dar. Während des Aufschlusses geht ein großer Teil der Hemicellulosen und des Lignins in Lösung. Die Cellulose bleibt als Feststoff zurück. Durch Wasserzugabe oder Entfernen des Alkohols wird das sogenannte Organosolv-Lignin gefällt. In dem Pilotprojekt *lignocellulose bio-refinery* werden in einem Batch-Reaktor 400 L Buchenholzspäne mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch aufgeschlossen. Der Aufschluss verläuft Schwefelsäure-katalysiert bei 170 °C für 100 min. Die gereinigte cellulosereiche Fraktion wird anschließend enzymatisch zu Glucose hydrolysiert [8].

In der vorliegenden Arbeit wird der im Organosolv-Aufschluss üblicherweise verwendete Brønsted-saure Katalysator durch die Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  ersetzt. Die Quantität sowie die Abbauprodukte der Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin werden untersucht. Ziel ist es festzustellen, ob der Einsatz von Lewis-Katalysatoren in Hinblick auf eine technische Umsetzung Vorteile gegenüber der üblichen Verwendung von Brønsted-Säuren bringt.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Verwendete Materialien

Alle verwendeten Chemikalien werden von Sigma Aldrich mit einer Reinheit p.a. bezogen. VE-Wasser wird durch eine Reinstwasseranlage der Firma Merck Millipore erzeugt. Es werden luftgetrocknete (Feuchtegehalt etwa 6 Gew.-%) Buchenholzspäne mit den ungefähren Dimensionen von 20 mm × 10 mm × 10 mm benutzt. Bezogen auf die Trockenmasse besteht das Holz aus 35,8 Gew.-% Cellulose (Anhydroglucose), 21,5 Gew.-% Hemicellulose (17,7 Gew.-% Anhydroxylose, 1,5 Gew.-% Anhydrogalactose, 1,4 Gew.-% Anhydromannose, 0,6 Gew.-% Anhydroarabinose, 0,3 Gew.-% Anhydroarabinose), 22,3 Gew.-% Klason-Lignin, 2,1 Gew.-% säurelösliches Lignin ASL sowie 1,5 Gew.-% Extraktive.

### 2.2 Versuchsdurchführung

Für die Organosolv-Versuche steht ein Batchreaktor aus rostfreiem Edelstahl mit einem Innenvolumen von 500 mL zur Verfügung. Der Reaktor ist mit einem Thermoelement ausgestattet. Zunächst werden 60 g luftgetrocknete, ungemahlene Buchenholzspäne in den Reaktor vorgelegt. Anschließend werden die Aufschlusslösungen angesetzt, indem eine bestimmte Menge an wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in 250 mL VE-Wasser gelöst und anschließend auf 500 mL mit Methanol aufgefüllt wird. Von dieser Lösung werden 250 mL in den Reaktor gegeben. Als Heizquelle dient ein GC-Ofen. Der Ofen wird auf eine Solltemperatur  $T_{\text{soll}}$  eingestellt. Sobald die Solltemperatur erreicht ist, beginnt die Reaktionszeit und das Temperaturprofil wird aufgenommen. Nach einer Reaktionszeit  $t_R$  wird die Ofentemperatur auf 25 °C gestellt. Um die Versuche untereinander besser

vergleichbar zu machen, werden an dieser Stelle die  $R_0$ -Faktoren (Gl. (1)) eingeführt und damit die Temperaturänderungen als Funktion der Zeit berücksichtigt.

$$R_0 = \int_0^t \exp\left(\frac{T(t) - 100\text{ °C}}{14,75\text{ °C}}\right) dt \quad (1)$$

Die  $R_0$ -Faktoren wurden ursprünglich von Overend und Chornet als Maß für die Prozessbedingungen der Steam-Explosion eingeführt [9]. Jedoch werden sie mittlerweile auch für andere Biomasseaufschlussverfahren in der Literatur verwendet [10, 11]. In Abb. 1 sind die Temperaturprofile der einzelnen Versuche dargestellt. Das Temperaturverhalten wird mit (Gl. (2)) angepasst.

$$T(t) = \begin{cases} g_0 + g_1 \exp(-th_1) + g_2 \exp(-th_2) + g_3 \exp(-th_3); & t < t_{\max} \\ l_0 + l_1 t + l_2 t^2 + l_3 t^3 + \dots + l_7 t^7 + l_8 t^8 + l_9 t^9; & t > t_{\max} \end{cases} \quad (2)$$

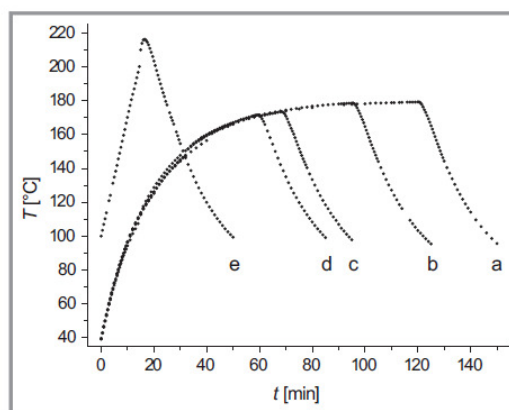


Abbildung 1. Temperaturprofile der Organosolv-Versuche.

Hierbei steht  $t_{\max}$  für ein lokales Temperaturmaximum. Für die Aufheizphase wird eine Exponentialfunktion mit drei Gliedern und für die Abkühlphase ein Polynom neunter Ordnung verwendet. Durch Einsetzen von Gl. (2) in Gl. (1) können somit die  $R_0$ -Faktoren berechnet werden. Sie sind zusammen mit den übrigen experimentellen Bedingungen in Tab. 1 zusammengefasst. Nach Abkühlen des Reaktors wird die Produktsuspension filtriert, zweimal mit je 100 mL Methanol, anschließend zweimal mit je 100 mL VE-Wasser und noch einmal mit 100 mL Methanol gewaschen. Der Rückstand wird bei 105 °C über Nacht getrocknet und dann gewogen.

### 2.3 Aufarbeitung und Analyse der Organosolv-Produkte

Die Aufarbeitungsschritte sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Im Folgenden wird die Analyse der Organosolv-Produkte beschrieben.

Tabelle 1. Versuchsparameter der Organosolv-Versuche.

Versuch	d	c	b	a	e
$c_{\text{AlCl}_3}$ [mol L <sup>-1</sup> ]	0,06	0,04	0,02	0,01	0,02
$m_{\text{AlCl}_3}/m_{\text{Biomasse}}$ [10 <sup>-3</sup> g g <sup>-1</sup> ]	46,4	23,2	11,6	5,8	11,6
$T_{\text{sol}}$ [°C]	170	170	170	170	350
$\lg(R_0 \text{ min}^{-1})$	3,47	3,60	3,98	4,16	4,20

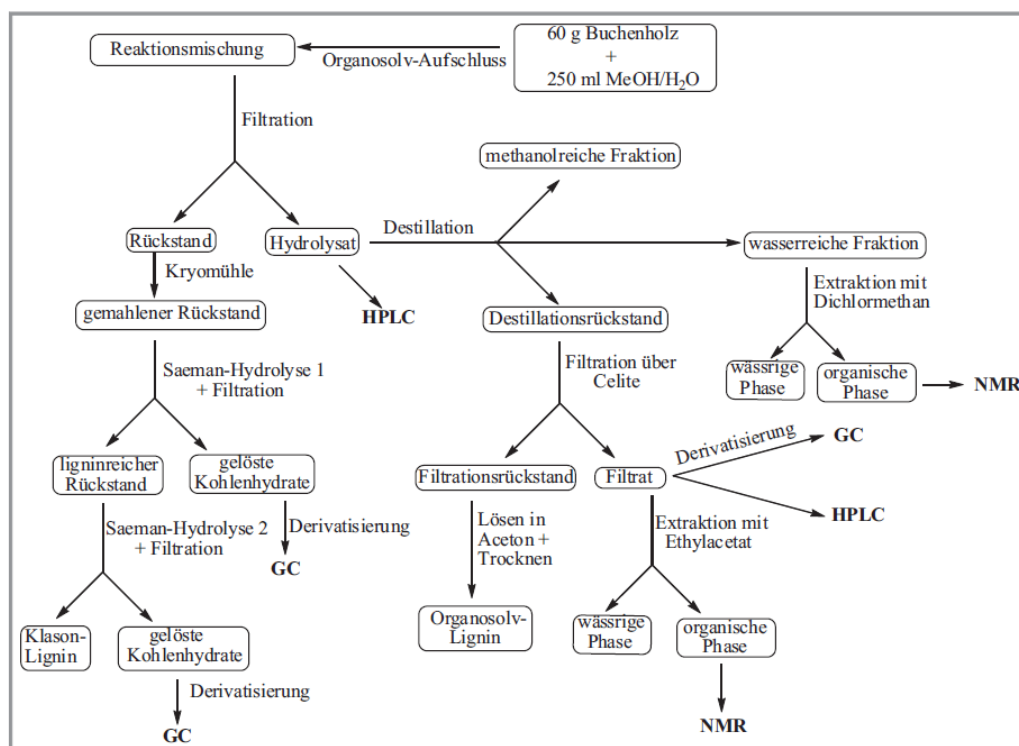


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Aufarbeitungsschritte. Die Zwischen- bzw. Endprodukte sind eingetrahmt. Die Analytik ist fett hervorgehoben.

### 2.3.1 Der Rückstand

Der getrocknete Filtrationsrückstand wird in einer Kryo-mühle gemahlen, über ein Sieb mit einer Maschenweite von 180 µm gesiebt, homogenisiert und mit der Saeman-Hydrolyse nach der Literaturvorschrift aufgeschlossen [12].

Ein Aliquot des Filtrats wird entnommen und ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen. Der Gehalt an säurelöslichem Lignin ASL wird bestimmt, indem das lokale Absorptionsmaximum bei 205 nm ausgewertet wird. Dazu wird ein Extinktionskoeffizient von 113 L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> verwendet [13]. Zur Kohlenhydratanalyse wird der übrige Teil vom Filtrat wie in der Literatur beschrieben derivatisiert und am GC auf Kohlenhydrate untersucht [14].

Der gewaschene feste Rückstand der Saeman-Hydrolyse wird bei 105 °C über Nacht getrocknet und gewogen. Der Rückstand wird nochmals einer Saeman-Hydrolyse unter-

zogen. Die weitere Aufarbeitung sowie die Kohlenhydratanalyse wird wie oben beschrieben durchgeführt. Der resultierende Rückstand nach der zweiten Saeman-Hydrolyse wird als Klason-Lignin bezeichnet. Er wird bei 105 °C über Nacht getrocknet und dann gewogen.

### 2.3.2 Das Hydrolysat

Ein Aliquot des Hydrolysats wird entnommen und an der HPLC auf Furfurale (5-Hydroxymethylfurfural, Furfural) untersucht. Das übrige Hydrolysat wird unter Zuhilfenahme einer Vigreux-Kolonne unter reduziertem Druck destilliert. Es werden etwa 400 mL der ersten Fraktion (methanolreiche Fraktion) bei 33–35 °C bei 100 mbar destilliert. Diese Fraktion wird verworfen. Von der zweiten Fraktion (wasserreiche Fraktion) werden etwa 50 mL bei 43–45 °C bei 100 mbar destilliert. Ein Aliquot der wasserreichen Frak-



tion wird an der HPLC auf Furfurale untersucht. Der übrige Teil wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und NMR-Spektren aufgenommen. Ohne weitere Trennungsschritte können folgende Komponenten nachgewiesen werden.

Furfural:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,42$  (dd, 3- $\text{H}_1$ ), 7,10 (dd, 2- $\text{H}_1$ ), 7,53 (m, 4- $\text{H}_1$ ), 9,44 (s, 1- $\text{H}_1$ ) ppm.  $^4J_{2,4} = 0,70$  Hz,  $^3J_{3,4} = 1,69$  Hz,  $^3J_{2,3} = 3,58$  Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 112$ , 5 4-C), 121,6 (3-C), 148,1 (5-C), 152,7 (2-C), 177,8 (1-C) ppm.

Methylactat:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,21$  (d, 1- $\text{H}_3$ ), 3,54 (s, 3- $\text{H}_3$ ), 4,12 (q, 2- $\text{H}_1$ ) ppm.  $^3J_{1,2} = 6,95$  Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 20,1$  (1-C), 52,1 (4-C), 66,6 (2-C), 175,7 (3-C) ppm.

Furfural-dimethylacetat:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,13$  (s, 1- $\text{H}_6$ ), 5,22 (s, 2- $\text{H}_1$ ), 6,14–6,16 (m, 3- $\text{H}_1$ ), 6,20–6,22 (m, 4- $\text{H}_1$ ), 7,19–7,20 (m, 5- $\text{H}_1$ ) ppm.

Der Destillationsrückstand wird über Celite (Filterhilfsmittel) filtriert. Ein Aliquot des Filtrats wird an der HPLC auf Furfurale analysiert. Des Weiteren werden vom Filtrat 10 mL entnommen, derivatisiert und am GC auf Kohlenhydrate untersucht [14]. Weiterhin werden 20 mL vom Filtrat entnommen und fünfmal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

Der Filtrationsrückstand wird quantitativ in Aceton gelöst, in ein Becherglas überführt und für vier Wochen an der Luft getrocknet und gewogen. Der getrocknete Feststoff wird als Organosolv-Lignin bezeichnet.

### 2.3.3 Qualitative Bestimmung der im Hydrolysat gelösten Komponenten

Zur qualitativen Bestimmung der im Hydrolysat gelösten Komponenten werden sie in folgenden Aufarbeitungsschritten getrennt. Es werden 20 mL vom Filtrat entnommen und mit  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  wässriger Kaliumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Die resultierende wässrige Lösung wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Die Komponenten in der aufkonzentrierten Lösung werden über Kieselgel (Laufmittel Ethylacetat:Cyclohexan = 1:1 (vol:vol)) getrennt und von den Fraktionen ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Es können 5-Hydroxymethylfurfural sowie 5-Methoxymethylfurfural nachgewiesen werden.

5-Hydroxymethylfurfural ( $R_F = 0,26$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,69$  (s, 1- $\text{H}_2$ ), 6,49 (d, 2- $\text{H}_1$ ), 7,20 (d, 3- $\text{H}_1$ ), 9,54 (s, 4- $\text{H}_1$ ) ppm,  $^3J_{2,3} = 3,58$  Hz.

5-Methoxymethylfurfural ( $R_F = 0,56$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,61$  (s, 1- $\text{H}_1$ ), 7,22 (d, 2- $\text{H}_1$ ), 6,53 (d, 3- $\text{H}_1$ ), 4,49 (s, 4- $\text{H}_2$ ), 3,42 (s, 5- $\text{H}_3$ ) ppm.  $^3J_{2,3} = 3,48$  Hz.

Die extrahierte wässrige Lösung wird mit  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  wässriger Salzsäurelösung auf einen pH-Wert von 2 eingestellt und dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Die Komponenten in der aufkonzentrierten Lösung werden über Kieselgel (Laufmittel Ethylacetat:Cyclohexan = 1:1 (vol:vol)) getrennt und von den Fraktionen ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Es können Vanillin, Isovanillin sowie Syringaldehyd nachgewiesen werden.

Vanillin ( $R_F = 0,56$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,83$  (s, 1- $\text{H}_1$ ), 7,45–7,41 (m, 2,3- $\text{H}_2$ ), 7,04 (d, 4- $\text{H}_1$ ), 3,97 (s, 5- $\text{H}_3$ ) ppm,  $^3J_{3,4} = 8,4$  Hz.

Isovanillin ( $R_F = 0,56$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,83$  (s, 1- $\text{H}_1$ ), 7,45–7,41 (m, 2,3- $\text{H}_2$ ), 6,98 (d, 4- $\text{H}_1$ ), 3,98 (s, 5- $\text{H}_3$ ) ppm,  $^3J_{3,4} = 8,1$  Hz.

Syringaldehyd ( $R_F = 0,42$ ):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,82$  (s, 1- $\text{H}_1$ ), 7,16 (s, 2- $\text{H}_2$ ), 3,98 (s, 3- $\text{H}_6$ ) ppm.

Vanillin und Isovanillin können unter diesen Bedingungen nicht getrennt, jedoch durch Vergleich mit Literaturspektren identifiziert werden [15].

### 2.4 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von HMF und Furfural

Es wird eine Stammlösung von HMF bzw. Furfural in VE-Wasser ( $c = 2 \text{ g L}^{-1}$ ) angesetzt und 10 mL dieser Lösung werden mit 10 mL Ethylacetat bzw. Dichlormethan extrahiert. Von der wässrigen Phase wird ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen und bei dem Absorptionsmaximum von 283 nm ausgewertet. Die Konzentration von HMF wird über das Lambert-Beersche-Gesetz (Gl. (3)) berechnet.

$$E = \epsilon c d \quad (3)$$

Hierbei ist  $E$  die gemessene Extinktion,  $c$  die Konzentration von HMF,  $d$  die Schichtdicke der Küvette (1 cm) und  $\epsilon$  der dekadische molare Extinktionskoeffizient. Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  beträgt  $16\,380 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die extrahierte wässrige Phase wird noch zweimal mit je 10 mL Ethylacetat extrahiert und je ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen.

$$K = \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{aq}}} \quad (4)$$

Der Verteilungskoeffizient  $K$  (Gl. (4)) wird als Mittelwert der Dreifachbestimmung angegeben und beträgt für HMF in Ethylacetat/Wasser 1,37 und für Furfural in Dichlormethan/Wasser etwa 30.

### 2.5 Verwendete Analytik

NMR-Spektren werden an einem 250-MHz-Gerät der Firma Bruker gemessen. Als Lösungsmittel dient ausschließlich  $\text{CDCl}_3$ , gemessen wird bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ .



Furfurale werden an einer HPLC-Anlage der Firma Merck-Hitachi gemessen. Die Säule ist Hypersil ODS, die mobile Phase ist ein Acetonitril/VE-Wasser-Gemisch (9:1 (vol:vol)). Die Flussrate beträgt  $1,4 \text{ mL min}^{-1}$ , die Temperatur  $30^\circ\text{C}$ . Der Detektor ist ein UV-VIS-Detektor, gemessen wird bei 290 nm.

Die derivatisierten Kohlenhydrate werden an einem GC Agilent 5890 gemessen. Die Säule ist RT 2330, die Injektions- sowie die FID-Temperatur betragen jeweils  $275^\circ\text{C}$ , die Ofentemperatur  $240^\circ\text{C}$ . Das Trägergas ist Helium mit einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Es wird mit einem Splitverhältnis von 1:35 gearbeitet.

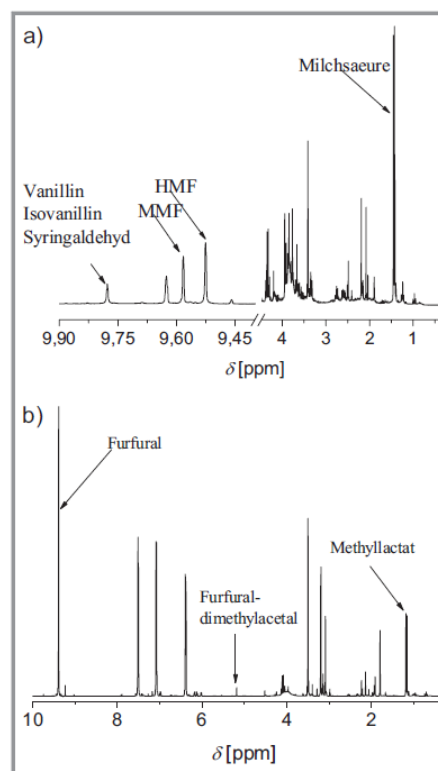
### 3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Hauptbestandteile des Holzes Cellulose, Hemicellulose und Lignin bilanziert. Hierbei wird folgende Annahme getroffen: Die gesamte Glucose ist Bestandteil der Cellulose. In allen Versuchen werden 60 g Buchenholz (6 Gew.-% Feuchtegehalt) eingesetzt. Somit beträgt die Ausgangsmasse an Klason-Lignin KL  $m_{\text{KL},0} = 12,6 \text{ g}$ , die Ausgangsmasse an säurelöslichem Lignin ASL  $m_{\text{ASL},0} = 1,2 \text{ g}$ , die Ausgangsmasse an Cellulose  $m_{\text{Cel},0} = 20,2 \text{ g}$  und die Ausgangsmasse an Hemicellulose  $m_{\text{HC},0} = 12,1 \text{ g}$ . Die Ausgangsstoffmenge der  $\text{C}_5$ -Anhydromonosaccharide ( $\text{C}_5$ -AHMS)  $n_{\text{C}_5\text{-AHMS},0}$  beträgt 80 mmol und die der  $\text{C}_6$ -Anhydromonosaccharide ( $\text{C}_6$ -AHMS)  $n_{\text{C}_6\text{-AHMS},0}$  ist 135 mmol.

Furfurale außer MMF werden mittels HPLC, Kohlenhydrate als Alditolacetate am GC gemessen. Die Komponenten im Hydrolysat werden mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abb. 3) quantifiziert. Als Referenz dienen dabei HMF (Abb. 3A) sowie Furfural (Abb. 3B). Aufgrund der Verteilungskoeffizienten  $K$  von HMF ( $K = 1,37$ ) und Furfural ( $K \approx 30$ ) kann von einer quantitativen Extraktion ausgegangen werden. Der Verteilungskoeffizient von Milchsäure in Ethylacetat/Wasser wird in der Literatur als  $K = 0,28$  angegeben [16]. Somit ist ein Übergang der Milchsäure von der wässrigen in die organische Phase von über 90 % gewährleistet. Von den übrigen Komponenten, die über die NMR-Spektren quantifiziert werden, wird von einer quantitativen Extraktion ausgegangen.

#### 3.1 Feststoffbilanz

In Tab. 2 sind die Cellulose-, Hemicellulose- sowie die Klason-Lignin-Gehalte des Rohstoffes und der festen Rückstände des aufgeschlossenen Holzes dargestellt. In allen Versuchen werden mehr als 89 Gew.-% Hemicellulose und weniger als 8 Gew.-% Cellulose hydrolysiert. Das aufgeschlossene Holz ist somit stark an Cellulose angereichert. Abhängig von den Versuchsparametern werden etwa 41 Gew.-% bis 58 Gew.-% des Klason-Lignins aus dem Holz entfernt. Effektiv findet somit nur eine geringe Delignifizie-



**Abbildung 3.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des A) Filtrats des Destillationsrückstands und des B) Destillats. Mit einem Pfeil sind diejenigen Signale ausgewiesen, die zur Quantifizierung herangezogen werden. In A) dient HMF, in B) Furfural als Referenz.

rung statt. Der Klason-Lignin-Gehalt in den Rückständen ist in ähnlicher Größenordnung wie die des Rohstoffes. In den Versuchen c und d ist der Lignin-Gehalt mit etwa 23 Gew.-% sogar etwas höher.

Neben dem Ligningehalt sind Kettenlänge, Oberfläche und Kristallinität der Cellulose entscheidende Einflussgrößen auf die Hydrolysierbarkeit der Cellulose. Gümüşkaya et al. konnten zeigen, dass durch den Organosolv-Aufschluss von Lignocellulose die Kristallinität der Cellulose zunimmt und somit zu einer Verschlechterung der Hydrolysierbarkeit führt [17]. Bei der quantitativen Analyse der Cellulose mithilfe der Saeman-Hydrolyse muss somit stark auf die Aufschlussbedingungen geachtet werden. Findet unter optimierten Bedingungen eine vollständige Hydrolyse der Cellulose des unbehandelten Buchenholzes statt, so ist die Hydrolyse der Cellulose des organosolv-vorbehandelten Holzes nicht mehr vollständig (Abb. 4). Es ist somit schlechter säurekatalysiert hydrolysierbar und ein zweiter Hydrolyseschritt ist erforderlich. In Abb. 4 ist jedoch kein Zusammenhang zwischen dem Umsatz der ersten Hydrolysestufe und dem Ligninanteil (Tab. 2) zu erkennen. Somit ist der Ligningehalt nicht der entscheidende Parameter für den Umsatzgrad von Cellulose zu Glucose.

Aufgrund dieser Resultate können jedoch keine Rückschlüsse auf die enzymatische Hydrolysierbarkeit der aufge-

Tabelle 2. Feststoffausbeuten und Anteile im Feststoff an Hemicellulose (HC), Cellulose (Cel) und Klason-Lignin (KL).

Versuch	Rohstoff	d	c	b	a	e
$m_{\text{Feststoff}}$ [g]	56,4	32,2	30,6	28,9	29,8	29,6
$m_{\text{HC}}$ [g]	12,1	0,6	0,5	0,3	1,3	0,9
Anteil HC im Feststoff [Gew.-%]	21	2	2	1	4	3
$m_{\text{Cel}}$ [g]	20,2	18,6	19,6	18,8	20,6	19,0
Anteil Cel im Feststoff [Gew.-%]	36	58	64	65	69	64
$m_{\text{KL}}$ [g]	12,6	7,4	6,9	6,1	5,3	5,7
Anteil KL im Feststoff [Gew.-%]	22	23	23	21	18	19

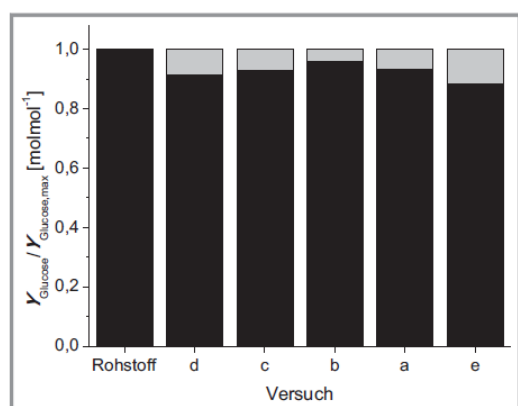


Abbildung 4. Glucoseausbeute (schwarz) nach der ersten Sae-man-Hydrolyse sowie (grau) nach der zweiten Hydrolyse. Die Gesamtausbeute ist auf die jeweils vorhandene Stoffmenge an Glucose der einzelnen Versuche normiert.

schlossenen Cellulose getroffen werden. In der Literatur wird bestätigt, dass kein direkter Zusammenhang zwischen der enzymatischen Abbaubarkeit der Cellulose und dem Lignin-gehalt besteht [18]. Unter bestimmten Versuchsbedingungen findet auch beim Brønstedtsäure katalysierten Organosolv-Aufschluss effektiv eine Ligninanreicherung statt. Dennoch können nach einer enzymatischen Hydrolyse nahezu quantitative Glucoseausbeuten erreicht werden [19].

### 3.2 Stoffmengenbilanz Kohlenhydrate

In Tab. 3 sind die Umsätze der C<sub>5</sub>-AHMS sowie die Produktausbeuten angegeben. Es werden mehr als 87 Mol-% C<sub>5</sub>-AHMS hydrolysiert. Im festen Rückstand wird ausschließlich Anhydroxylose gefunden. Die Ausbeuten an Monosacchariden (MS) sind in allen Versuchen sehr gering. Lediglich in den Versuchen a und e mit hohen R<sub>0</sub>-Faktoren und geringen Katalysatorkonzentrationen werden Ausbeuten an C<sub>5</sub>-MS von 15 Mol-% und 11 Mol-% erreicht. Wird anstelle von AlCl<sub>3</sub> Schwefelsäure im Organosolv-Aufschluss verwendet, so können hohe Xyloseausbeuten erzielt werden. Brosse et al. führten Ethanosolv-Versuche zum Aufschluss von Miscanthus durch [20]. Bei Verwendung von Schwefelsäure sind Xyloseausbeuten von bis zu 74 Mol-% erreichbar. In dieser Arbeit werden bei Verwendung von AlCl<sub>3</sub> als Katalysator diese Ausbeuten an C<sub>5</sub>-MS bei Weitem unterschritten.

AlCl<sub>3</sub> katalysiert zwei Hauptabbaureaktionen von Kohlenhydraten. In Abb. 5 sind diese Reaktionen beispielhaft an C<sub>5</sub>-MS beschrieben. Bei der ersten Abbaureaktion wird zunächst eine Isomerisierung von der Aldose zur Ketose angenommen [21, 22]. Eine anschließende Dreifachkondensation von der Ketose führt zu Furfural. In den Versuchen b, c, d, e werden Furfuralausbeuten von etwa 39 Mol-% erreicht. In Versuch a ist die Ausbeute mit 33 Mol-% etwas geringer. Hier sind jedoch aufgrund der relativ hohen Aus-

Tabelle 3. Ausbeuten an Anhydromonosacchariden (AHMS) im Feststoff sowie die Abbauprodukte im Hydrolysat Monosaccharide (MS), Furfural und Furfural-dimethylacetal (FU), 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), 5-Methoxymethyl-furfural (MMF), Milchsäure und Methyllactat (LA).

Versuch	Rohstoff	d	c	b	a	e
$Y_{\text{C}_5\text{-AHMS}}$ [mmol] ([Mol-%])	80 (100)	5 (6)	4 (5)	2 (3)	10 (13)	7 (9)
$Y_{\text{C}_5\text{-MS}}$ [mmol] ([Mol-%])	0	2 (3)	2 (3)	2 (3)	12 (15)	9 (11)
$Y_{\text{FU}}$ [mmol] ([Mol-%])	0	30 (38)	31 (39)	32 (40)	26 (33)	30 (38)
$Y_{\text{C}_6\text{-AHMS}}$ [mmol] ([Mol-%])	135 (100)	115 (85)	121 (90)	116 (86)	128 (95)	118 (87)
$Y_{\text{C}_6\text{-MS}}$ [mmol] ([Mol-%])	0	1 (1)	1 (1)	3 (2)	3 (2)	3 (2)
$Y_{\text{HMF/MMF}}$ [mmol] ([Mol-%])	0	3 (2)	3 (2)	4 (3)	3 (2)	4 (3)
$Y_{\text{LA}}$ [mmol] ([Mol-%])	0	4 (1)	5 (2)	8 (2)	3 (1)	6 (2)

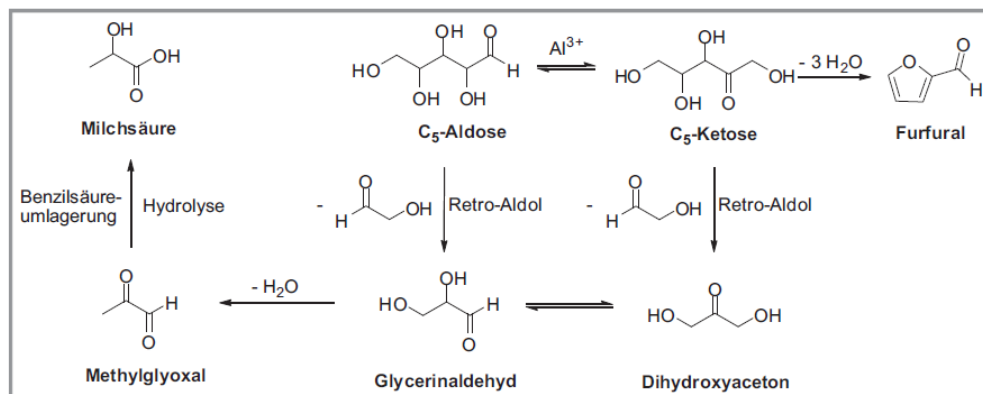


Abbildung 5. AlCl<sub>3</sub>-katalysierte Hauptabbaureaktionen von C<sub>5</sub>-Monosacchariden.

beuten an C<sub>5</sub>-AHMS und C<sub>5</sub>-MS höhere Furfuralausbeuten zu erwarten, wenn die Reaktionszeit erhöht wird. In Versuch e werden auch relativ hohe Ausbeuten an C<sub>5</sub>-AHMS und C<sub>5</sub>-MS erhalten. Jedoch würde in diesem Fall eine Erhöhung der Reaktionszeit zu einer Verringerung der Furfuralausbeute führen. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, besitzt der Zerfall von Furfural eine sehr hohe Aktivierungsenergie [23]. Somit ist der Zerfall von Furfural bei hohen Temperaturen schneller als dessen Bildung.

Eine zweite Abbaureaktion von C<sub>5</sub>-Zuckern ist die Umsetzung zu Milchsäure. Zunächst zerfällt der C<sub>5</sub>-Zucker unter einer Retro-Aldol-Reaktion zu Glycolaldehyd und Dihydroxyaceton bzw. dem Isomer Glycerinaldehyd. Anschließend kondensiert Glycerinaldehyd und isomerisiert zu Methylglyoxal, welches letztendlich über eine Benzilsäure-Umlagerung zu Milchsäure umgesetzt wird [24, 25]. AlCl<sub>3</sub> zerfällt in wässriger Lösung zu einem Hydroxylaluminiumkomplex und Salzsäure. Die Aluminiumionen sind hierbei für die Isomerisierung und die Salzsäure für die Kondensation verantwortlich. Die Hydroxidionen wirken als Nucleophil und katalysieren die Umlagerungsreaktion [26, 27]. Die AlCl<sub>3</sub>-katalysierte Umsetzung von Dihydroxyaceton im wässrigen Medium bei 140 °C und 40 min liefert eine Ausbeute an Milchsäure von 76 Mol-%. Unter gleichen Reaktionsbedingungen entsteht bei der salzsäurekatalysierten Umsetzung keine Milchsäure [25]. Die Ausbeuten an Milchsäure sind in der vorliegenden Untersuchung sehr gering. Sie belaufen sich auf etwa 1–2 Mol-%. Hierbei wird berücksichtigt, dass aus einem Mol C<sub>5</sub>-Kohlenhydrate ein Mol Milchsäure und aus einem Mol C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate zwei Mol Milchsäure gebildet werden können.

Eine Aufsummation der Stoffmengen der bekannten Komponenten C<sub>5</sub>-AHMS, C<sub>5</sub>-MS, Furfural und Milchsäure führt zu Werten kleiner als 100 %. Der Anteil der nicht bekannten Komponenten beträgt etwa 50 Mol-%. Ein Teil davon können Oligosaccharid-Einheiten sein. Diese sind in dieser Arbeit jedoch nicht quantifiziert worden. Vorstellbar sind auch Nebenreaktionen der Reaktionsintermediate mit sich selber, mit dem Edukt Aldose oder auch mit dem Produkt Furfural. Bei der Isomerisierung von einer Aldose zu

einer Ketose bzw. von Dihydroxyaceton zu Glycerinaldehyd entsteht als Intermediat ein Endiol. Endiole sind reaktive Edukte für Aldolreaktionen. Kofoed et. al. konnten zeigen, dass in Anwesenheit von Metallionen Glycolaldehyd und Glycerinaldehyd sogar bei Raumtemperatur zu einer Mischung von C<sub>5</sub>-Zuckern aldolisieren [28]. In der Arbeit von Kofoed wurde mit einem Zink-Prolin-Komplex gearbeitet, jedoch kann ähnliches Reaktionsverhalten auch für AlCl<sub>3</sub> postuliert werden.

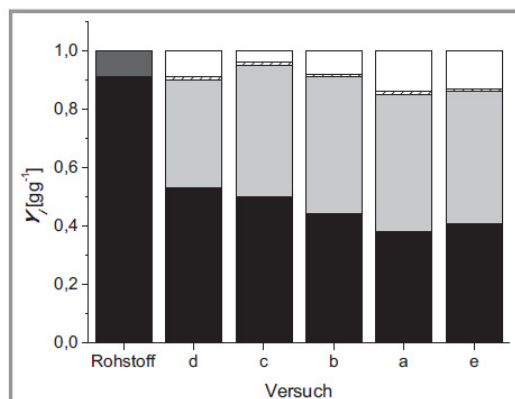
In Tab. 3 sind ebenso die Umsätze an C<sub>6</sub>-AHMS sowie die Produktausbeuten angegeben. In allen Versuchen werden weniger als 15 Mol-% C<sub>6</sub>-AHMS hydrolysiert. Im festen Rückstand wird ausschließlich Anhydroglucose gefunden. Die Ausbeuten an C<sub>6</sub>-MS im Hydrolysat ist mit 1–2 Mol-% sehr gering. Analog zu den C<sub>5</sub>-Kohlenhydraten zerfallen C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate hauptsächlich zu HMF und Milchsäure.

### 3.3 Massenbilanz Lignin

In Abb. 6 ist die Massenbilanz des Lignins dargestellt. Das säurelösliche Lignin ASL ist in den organosolv-vorbehandelten Proben nicht bestimmt worden. Die entsprechenden UV-VIS-Spektren der Filtrate nach der Saeman-Hydrolyse zeigen im gesamten Wellenlängenbereich kein lokales Absorptionsmaximum. Eine Auswertung bei 205 nm würde zu Fehlern führen, so dass von einer quantitativen Analyse abgesehen wird. Die Signale bei knapp 4 ppm aus dem NMR-Spektrum aus Abb. 3 zeigen deutlich das Vorhandensein von Methoxygruppen, die dem Lignin zugesprochen werden können. Somit ist anzunehmen, dass sich die unbekannten Komponenten aus säurelöslichem Lignin und aus im Hydrolysat befindlichen Ligninbausteinen zusammensetzen.

Der Klason-Lignin-Gehalt nimmt mit steigenden R<sub>0</sub>-Faktoren ab. Obwohl der Anteil im Versuch e wieder etwas ansteigt, ist eine klare Tendenz erkennbar. In Abb. 6 ist zu sehen, dass mit höheren R<sub>0</sub>-Faktoren, also höherer Temperatur bzw. höherer Reaktionszeit, mehr Klason-Lignin aus dem Holz entfernt wird. In Versuch a werden 58 % des im





**Abbildung 6.** Massenbilanz Lignin. Ausbeute  $Y$  [g g<sup>-1</sup>] Klason-Lignin (schwarz), säurelösliches Lignin ASL (dunkelgrau), Organosolv-Lignin (hellgrau), Monomere Vanillin, Isonanillin und Syringaldehyd (schraffiert), unbekannte Komponenten (weiß). Der Gehalt an säurelöslichem Lignin wurde in den Versuchen nicht bestimmt.

Rohstoff befindlichen Klason-Lignins entfernt. Die Ausbeute des Organosolv-Lignins beträgt bei Versuch d 37 Gew.-%, bei den anderen liegt sie zwischen 45 und 47 Gew.-%. Die Ausbeute an den Aldehyden Vanillin, Isonanillin und Syringaldehyd beträgt zusammen in allen Versuchen etwa 1 Gew.-%.

## 4 Zusammenfassung

Der AlCl<sub>3</sub>-katalysierte Organosolv-Aufschluss von Lignocellulose liefert Celluloseausbeuten von über 93 %. Dabei werden bis zu 98 % der Hemicellulosen entfernt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist die Klason-Lignin-Entfernung auf etwa 58 % begrenzt. Bei Verwendung einer Brønsted-Säure ist das Hauptabbauprodukt der Hemicellulosen die Xylose. Im Fall der Lewis-Säure AlCl<sub>3</sub> katalysieren selbst geringe Mengen den Abbau der Xylose zu den Hauptprodukten Furfural und Milchsäure. Beide sind Wertprodukte, jedoch sind die Ausbeuten auf etwa 40 Mol.-% bzw. 2 Mol.-% limitiert. Ein großer Nachteil dieser Aufschlussmethode ist, dass sie zu einer Verschlechterung der säurekatalysierten Hydrolysierbarkeit der Cellulose führt. Jedoch können anhand der gewonnen Erkenntnisse keine Aussagen über die enzymatische Hydrolysierbarkeit getroffen werden. Es ist zwingend notwendig diese experimentell zu bestimmen.

Die hier beschriebene Verfahrensvariante eignet sich dann, wenn Plattformchemikalien aus Hemicellulose, vor allem Furfural das Zielprodukt sind. Die Cellulose kann nach dem Aufschluss mit nur geringen Verlusten gewonnen werden.

## Formelzeichen

$c$	[mol L <sup>-1</sup> ]	Konzentration
$d$	[cm]	Schichtdicke
$E$	[-]	Extinktion
$K$	[-]	Verteilungskoeffizient
$m$	[g]	Masse
$n$	[mol]	Stoffmenge
$R_0$	[min]	Severity
$R_F$	[cm cm <sup>-1</sup> ]	Retentionsfaktor
$T$	[°C]	Temperatur
$t$	[min]	Zeit
$Y$	[-]	Ausbeute
$\delta$	[ppm]	chemische Verschiebung
$\epsilon$	[L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ], [L g <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Extinktionskoeffizient

## Abkürzungen

AHMS	Anhydromonosaccharide
Cel	Cellulose
FU	Furfural und Furfural-dimethylacetal
HC	Hemicellulose
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
KL	Klason-Lignin
LA	Milchsäure und Methyllactat
MMF	5-Methoxymethylfurfural
MS	Monosaccharide

## Literatur

- [1] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green. Chem.* **2010**, *12*, 539 – 554.
- [2] V. S. Chang, M. T. Holtzapfel, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2000**, *84* – 86, 5 – 37.
- [3] D. P. Koullas, P. Christakopoulos, D. Kekos, B. J. Macris, E. G. Koullas, *Biotechnol. Bioeng.* **1992**, *26*, 113 – 116.
- [4] V. P. Puri, *Biotechnol. Bioeng.* **1984**, *26*, 1219 – 1222.
- [5] A. T. W. M. Hendriks, G. Zeeman, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 10 – 18.
- [6] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapfel, M. Ladisch, *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 673 – 686.
- [7] W. Peter, O. Hoglinger, *Lenzinger Ber.* **1986**, *61*, 12 – 16.
- [8] S. Laure, M. Leschinsky, M. Fröhling, F. Fröhling, G. Unkelbach, *Cellul. Chem. Technol.* **2014**, *48*, 793 – 798.
- [9] R. P. Overend, E. Chornet, J. A. Gascoigne, *Philos. Trans. R. Soc., A* **1987**, *321*, 523 – 536.
- [10] T.-C. Hsu, G.-L. Guo, W.-H. Hwang, *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4907 – 4913.
- [11] C. S. Goh, H. T. Tan, K. T. Lee, N. Brosse, *Biomass Bioenergy*, **2011**, *35*, 4025 – 4033.
- [12] J. F. Saeman, J. L. Bubl, E. E. Harris, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1945**, *17*, 35 – 37.
- [13] B. Swan, *Sven. Papperstidn.* **1965**, *68*, 791 – 795.
- [14] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl, D. Dockendorf, *Green. Chem.* **2014**, *16*, 1569.
- [15] J.-A. Jiang, J.-L. Du, Z.-G. Wang, Z.-N. Zhang, X. Xu, G.-L. Zheng, Y. F. Ji, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1677 – 1681.



- [16] R. B. Weiser, C. J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 858–863.
- [17] E. Gümüşkaya, M. Usta, H. Kirci, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 559–564.
- [18] X. Pan, D. Xie, R. W. Yu, D. Lam, J. N. Saddler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2609–2617.
- [19] B. B. Hallac, P. Sannigrahi, Y. Pu, M. Ray, R. J. Murphy, A. J. Ragauskas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 1467–1472.
- [20] N. Brosse, P. Sannigrahi, A. Raguskas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 8328–8334.
- [21] J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali, R. T. Raines, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1268.
- [22] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *14*, 6164.
- [23] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl, D. Dockendorf, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 45118–45127.
- [24] T. M. Aida, N. Shiraishi, M. Kubo, M. Watanabe, R. L. Smith Jr., *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *55*, 208–216.
- [25] C. B. Rasrendra, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisamoto, H. J. Heeres, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1241–1247.
- [26] M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1990**, *199*, 91–109.
- [27] M. Bicker, S. Endres, L. Ott, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *239*, 151–157.
- [28] J. Kofoed, M. Machuqueiro, J.-L. Reymond, T. Darbre, *Chem. Commun.* **2004**, 1540–1541.



# Neugierig?

## Sachbücher von WILEY-VCH

 Jetzt auch als E-Books unter:  
[www.wiley-vch.de/ebooks](http://www.wiley-vch.de/ebooks)



**GEORG SCHWEDT**  
**Plastisch, elastisch, fantastisch**  
**Ohne Kunststoffe geht es nicht**

ISBN: 978-3-527-33362-2  
 September 2013 200 S.  
 Gebunden € 24,90

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.  
 Stand der Daten: August 2013

Wenn man aus einer Wohnung alles aus Kunststoff entfernen würde, würde wenig übrig bleiben. Sehr wenig. Kunststoff ist der vielfältigste Werkstoff überhaupt und lässt sich für unterschiedlichste Anforderungen maßgerecht verarbeiten – ob zu hauchdünner Frischhaltefolie, schlagfestem Plexiglas oder schweißableitender und wärmender Funktionskleidung.

Die faszinierende Welt der Kunststoffe erklärt uns der Chemiker Georg Schwedt gewohnt unterhaltsam und verständlich. Dabei verknüpft der Autor die besonderen Eigenschaften der Materialien mit einer facettenreichen Industriegeschichte, zeigt die Auswirkungen des Werkstoffes Plastik auf die Kultur sowie dessen allgegenwärtige Anwendungen im Alltag.

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61  
 D-69451 Weinheim

Tel. +49 (0) 62 01-606-400  
 Fax +49 (0) 62 01-606-184  
 E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

[www.wiley-vch.de/sachbuch](http://www.wiley-vch.de/sachbuch)

**WILEY-VCH**

# Process design and economics of an aluminium chloride catalysed organosolv process

Martin Schwiderski<sup>1</sup> · Andrea Kruse<sup>2</sup>

Received: 3 August 2015 / Revised: 12 October 2015 / Accepted: 16 October 2015  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

**Abstract** In this work, an organosolv process using beech wood as the feedstock, a mixture of water and methanol (50 vol%) as the solvent and aluminium chloride as the catalyst is designed. Different to other organosolv processes, the formation of the high value-added product furfural occurs already in the cooking stage with a quite high yield (40 mol% based on a lab scale literature process). Different to furfural producing processes, the cellulose remains in the solid phase in high quantity (93 wt% of the initial based on a lab scale literature process). The plant is designed in the way that 99.7 wt% of methanol is recovered. Another specification is the isolation of 95 wt% furfural with a purity of more than 99.5 wt%. After consecutive conversion of cellulose, the minimum sugar selling price of glucose as a dilute solution is calculated as 329 \$/t depending strongly on the furfural yield as well as the application of lignin and the corresponding selling price.

**Keywords** Organosolv · Lewis acid · Furfural · Economic analysis · Minimum sugar selling price

**Electronic supplementary material** The online version of this article (doi:10.1007/s13399-015-0189-z) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Martin Schwiderski  
martin.schwiderski@kit.edu

Andrea Kruse  
Andrea\_Kruse@uni-hohenheim.de

<sup>1</sup> Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

<sup>2</sup> University of Hohenheim, Garbenstrasse 9, 70599 Stuttgart, Germany

## 1 Introduction

Due to the limited availability and environmental concerns of the use of fossil oil, the development of biorefinery concepts is an essential step for future generations. One definition of a biorefinery is given by IEA Bioenergy Task 42 “biorefineries”: “Biorefining is the sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products and energy” [1]. Especially carbohydrate-derived products have a huge potential to replace fossil oil-based chemicals as well as fuels because carbohydrates are the major component of plants [2]. In general, two different strategies are developed to convert wet and non-eatable biomass into high value-added products: a chemical and a biochemical conversion route.

One is the conversion using exclusively chemicals and water, and no biochemical treatment is carried out. In this paper, these kinds of processes are called “chemical conversion”. Herein, sulphuric acid is often used as the catalyst. Older processes, like the “Quaker Oats process” are operating at long reaction times (3–5 h) but comparable low temperatures (~150 °C) [3]. Sulphuric acid catalyses the conversion of C<sub>5</sub>-Carbohydrates to furfural in this process [4]. Recent technologies are operating at higher temperatures and shorter reaction times. During the continuously operating Quaker Oats process, superheated steam is fed from the bottom to the top of the reactor, and a temperature of 184 °C is reached and the residence time is about 1 h. In both Quaker Oats processes, the furfural yield is about 50 mol%. The “STAKE process” is operating at 230 °C and a residence time of a few minutes. Herein, furfural yields of about 65 mol% are achieved. Another possibility to increase the furfural yield is to keep it in the vapour phase during the reaction. This prevents side reactions of furfural with non-volatile reaction intermediates. During the “suprayield process”, furfural is obtained with yields of about 70 mol% [5]. In all of these introduced processes, the



solid residue is not further converted into chemicals, and it is burned in the combustor of the boiler. Thus, only about 10 wt% of dry biomass is converted into value-added products (assuming oat hulls as a raw material and a furfural yield of 50 % of the theoretical). This is not in accordance with the conceptual design of a biorefinery, with high yields of valuable products as the main goal. However, furfural is a commercial product with an annual production of 300–700 kt. Its main application is the hydrogenation to furfuryl alcohol, which is further converted to furan resins. There are many reactions of furfural to other high value-added products developed [6]. For example, the oxidation to maleic anhydride or the conversion to 2,5-Bis(hydroxymethyl)-furan [7, 8]. However, the high price of furfural prevents the application of these reactions in an industrial scale. The low cost material use of cellulose to valuable products would lead to a decrease of the furfural price. Thus, the introduced applications of furfural would become more interesting for the chemical industry.

Besides the production of furfural, the C<sub>6</sub>-carbohydrates are converted into levulinic and formic acid during the “BIOFINE process” [9]. In the first stage, the cellulose as well as the hemicellulose is hydrolysed at about 215 °C and 12 s residence time under the influence of sulphuric acid. The second reactor is operating at about 195 °C and a residence time of 20 min. During this reaction, the solubilised hexoses are converted to levulinic acid, and the vapour separation leads to high yields of furfural similar to the “suprayield process” (about 70 mol%). During the conversion of hexoses to levulinic acid, the intermediate 5-hydroxymethylfurfural (HMF) occurs and is of special importance. However, the low yield and the expensive purification make this product, produced from biomass instead of fructose, not economical yet [10]. Thus, the variety and the value of the C<sub>6</sub>-carbohydrates derived products during the chemical conversion is low. The products are limited to levulinic and formic acid. The low value of levulinic acid as a C<sub>6</sub>-carbohydrate-derived product is valid especially under consideration that it can be produced from furfural via furfuryl alcohol with an overall yield of more than 90 % [11, 12].

The second method for the conversion of biomass is here called “biochemical conversion”. The strategy of the biochemical conversion is the isolation of sugars as a dilute solution and subsequent fermentation to value-added products. In the first stage, a pulping reaction is carried out with the aim to dissolve most of the hemicellulosic sugars as well as lignin. To ensure low carbohydrate degradation, the reaction conditions are less severe than during the chemical conversion. The residual pulp is enriched in cellulose and is further enzymatically hydrolyzed to an aqueous glucose stream. The hemicellulosic sugar stream containing mainly C<sub>5</sub>-carbohydrates is purified and together with the glucose fermented to high value-added products. These products are for e.g. ethanol, glycerol, lactic acid and succinic acid. There is a variety of

different pulping methods developed. A good overview is given by Mosier and Zheng [13, 14]. The price of fermentable sugars obtained from these pulping processes is estimated as in between 250 \$/t and 550 \$/t [15]. Nowadays, especially for the bioethanol production, fermentable sugars are obtained from sugarcane, sugar beet and starch crops [16]. Even though these feedstocks are critical in view of the food vs. fuel debate, they are used since the production costs are low. A price of between 175 \$ and 250 \$ per ton fermentable sugar is given in the literature [17]. Thus, the clear aim of the biochemical conversion using non-edible feedstock is to reduce the sugar production costs at least in the range of processes based on food.

One of the most promising pulping technologies is the organosolv process. Herein, lignocellulosic biomass is treated with a water/alcohol mixture. Usually, used catalysts are Brønsted acids or bases. One advantage of the organosolv process compared to other technologies is an efficient separation of the three main components of lignocellulosic biomass: Cellulose remains in the solid fraction, the hemicellulosic carbohydrates as well as most of the lignin are solubilised in the first step. Afterwards, lignin is separated from the hemicellulosic fraction by lowering the alcohol content. The precipitated lignin is relatively pure and can be sold. There are already existing organosolv pilot plants [18]. One of them is the “lignocellulose biorefinery” located in Leuna, Germany. The price of fermentable sugars is estimated as about 270 \$/t [19].

An opportunity to lower the sugar production costs is the combination of chemical conversion and biochemical conversion in a single process. The aim of these combined processes is to produce furfural already during the pulping stage and to remain the cellulose in high quantity in the solid phase. Pursuing this process strategy, neither an additional step for the purification nor a conversion of the C<sub>5</sub>-carbohydrates is necessary. This promises lower capital investment as well as less energy/steam consumption compared to other pulping processes. After the separation of the furfural containing solution, the remaining cellulose is converted to sugar by enzymes. The method patented from Vedernikov represents such a combined process [20, 21]. In the first step, the hemicellulosic carbohydrates are solubilised with steam without addition of any catalyst. In the second step, the C<sub>5</sub>-carbohydrates are converted to furfural in the presence of a strong acid. Operating under these conditions, furfural can be obtained in yields above 70 mol%. Cellulose with a yield of more than 90 wt% is further hydrolysed with enzymes to a fermentable glucose solution.

In this work, an organosolv plant, using AlCl<sub>3</sub> as the catalyst and a methanol/water mixture as the solvent, is designed. The Lewis acid catalyses the conversion of the C<sub>5</sub>-carbohydrates, especially the isomerisation of an aldose to a ketose, to the value-added product furfural [22, 23]. This already happens during the pulping procedure. Even though the C<sub>5</sub>-



carbohydrates are converted to furfural, most of the cellulose remains in the solid phase. This is a huge difference to the catalytic effect of a Brønsted and a Lewis acid. After separation of the furfural containing solution, cellulose is further hydrolysed by enzymes. Thus, the  $\text{AlCl}_3$  catalysed process can be applied as step in both paths, the chemical conversion and the biochemical conversion route. The sugar price of such an organosolv plant using  $\text{AlCl}_3$  as the catalyst is estimated in this work and compared with existing pulping processes.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Process overview

A simplified block diagram of the overall organosolv process is shown in Fig. 1. The feedstock beech wood is first debarked and chipped. The wood chips are cooked with a water/methanol mixture and aluminium chloride as the catalyst. Then, the cooked chips are first washed with a water/methanol mixture and afterwards with pure water. The washed pulp is sent to the “enzymatic hydrolysis”, and glucose is obtained as a dilute solution. The organosolv lignin containing in the liquor can be precipitated by lowering the solubility. This can be achieved either by adding water or methanol removal. On the one hand, the precipitation via methanol removal has the disadvantage that the lignin tends to precipitate as a sticky tar and reduces the effectiveness of the methanol recovery [24]. On the other hand, the precipitation via water adding leads to a high diluted furfural solution which makes the furfural recovery very cost intense. High reflux ratios in the rectification columns and thus high heating demands would be required to separate water from furfural. This would make the whole process economically not feasible. In this work, the lignin is precipitated by removing methanol to a water to methanol mass ratio of about 5.5:1. The precipitated lignin is purified by washing and drying. From the residual liquor, most of the methanol and a small portion of water is recovered by rectification and sent back to the “cooking and washing” stage. Furfural is recovered from the residual aqueous stream by rectification and decantation. Also in the “furfural recovery” stage, methanol and water are sent back to the cooking and washing stage. The stages “methanol and lignin recovery” as well as “furfural recovery” are producing wastewater streams including the total amount of the fed catalyst. However, the wastewater treatment is not designed in this work. The process residues bark and losses as well as insolubles are used in the combustor of the boiler to produce steam and electricity for the process. Additional natural gas is needed to cover the energy balance.

### 2.2 Process simulation

To simulate the cooking process, results from the literature are used and scaled up to a continuously operating process with a flow of 83.3 t/h beech wood chips based on dry matter. The main results from the literature batch cooking process are briefly summarised [25].

The used beech wood chips consist of 38.7 wt%  $\text{C}_6$ -carbohydrates, 18.6 wt%  $\text{C}_5$ -carbohydrates, 22.3 wt% Klason-Lignin, 2.1 wt% acid soluble lignin and 18.3 wt% others based on dry matter. Sixty grams of wood chips (56.4 g dry matter) are cooked with a water/methanol mixture (1:1=vol:vol) at about 180 °C for 1 h. Herein, the liquor to wood ratio is 4:1 (wt:wt). Aluminium chloride (0.65 g) is used as the catalyst. After cooking 29.8 g of a pulp consisting of 65 wt%  $\text{C}_6$ -carbohydrates (18.8 g), 21 wt% lignin (6.1 g), 1 wt%  $\text{C}_5$ -carbohydrates (0.3 g) and 13 wt% others (3.7 g) is obtained. Furfural (3.1 g) and organosolv lignin (6.7 g) are solubilised in the liquid fraction.

The washing stage, methanol and lignin recovery, furfural recovery and “boiler and turbine” are simulated using the software Aspen Plus<sup>TM</sup> V8.2 [26]. The property method non-random two-liquid (NRTL) is used. Rectification columns are designed based on the RadFrac calculation model, washers are designed as multistage solid washers and counter-current decanters and heat exchangers as shell and tube with counter-current flow direction. The turbine is modelled isentropic with an efficiency of 85 %.

“Debarking and chipping” as well as the “enzymatic hydrolysis” are designed using results from the literature [27, 28].

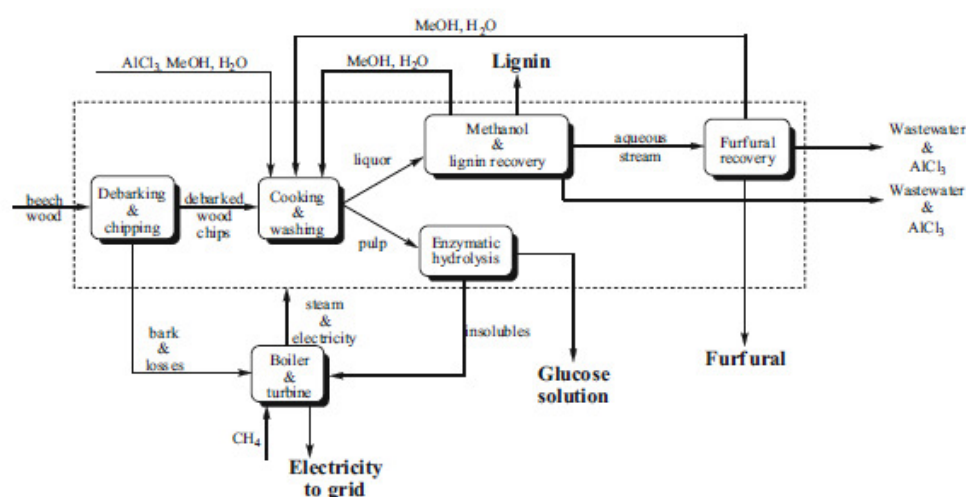
### 2.3 Economic analysis

The organosolv plant is assumed to be built (including planning, engineering and construction) within 3 years and to be in operation for 20 years. To determine the minimum sugar selling price (MSSP), the discounted cash flow rate of return (DCFRROR) method according to the literature is used [29, 30]. The MSSP expresses that price making the net present value after the operation time (in this work 20 years) equal to zero. The discount rate is set to 10 %. Capital investment is assumed to be 40 % equity financed. The interest on loan is 8 %, and it is paid back in 10 years. The corporate tax rate is 35 %. A 150 % declining base depreciation method with a 10-year recovery period is adopted for the boiler and turbine and 200 % declining base with a 7-year recovery period for the rest of the equipment.

The dollars used in this work can be considered as 2013 dollars. Prices and costs from the literature are indexed to the year 2013 using the Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). If other currencies than dollars are taken from the



**Fig. 1** Simplified block diagram of the simulated  $\text{AlCl}_3$  catalysed organosolv process. The products are written in *bold style*. The stages inside the *dashed line* are supplied with steam and electricity



literature, they are converted to dollars using the following exchange rates: 1 \$=0.8 € and 1 \$=1.3 AU\$.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Process description

A detailed flow sheet and the affiliated mass flows are presented in the supplementary material Fig. S1 and Table S1.

##### 3.1.1 Debarking and chipping

Beech wood with a mass flow of 196 t/h and a moisture content of 50 wt% is debarked and chipped. Bark content and losses are assumed to be 15 wt% whose are sent to the combustor of the boiler.

##### 3.1.2 Cooking and washing

The input of the organosolv reactor is 166.60 t/h wood chips (83.30 t/h water, 32.24 t/h  $\text{C}_6$ -carbohydrates, 15.49 t/h  $\text{C}_5$ -carbohydrates, 18.58 t/h Klason-Lignin, 1.75 t/h acid soluble lignin, 15.24 t/h others), 101.30 t/h water and 151.60 t/h methanol and 0.99 t/h  $\text{AlCl}_3$ . The liquid to solid mass ratio is about 4:1. A part of the feed is preheated in a heat exchanger with vapour distillate from the rectification column RC VI. The organosolv reaction is carried out at 180 °C and 20 bars for 60 min. Therefore, 54.50 t/h high pressure steam (273 °C; 13 bar; 116.0 GJ/h) are consumed. During the reaction, 49 wt% of the biomass is hydrolyzed. The pulp consists of 27.74 t/h  $\text{C}_6$ -carbohydrates, 0.43 t/h  $\text{C}_5$ -carbohydrates, 8.96 t/h Klason-Lignin and 5.55 t/h other compounds. The  $\text{C}_5$ -carbohydrates are mainly converted to furfural with a yield of 40 mol% resulting in a flow of 4.51 t/h. The consumption of methanol and water during the reaction is assumed to be equal

to their production. Thus, the input mass flow of the reactor of these solvents is equal to the output mass flow.

The liquor is extracted and sent to methanol recovery and lignin purification. The residual pulp with a liquid to solid mass ratio of 4:1 is first cooled in HX II to 90 °C with washing filtrates from the water washer and then cooled in HX III to 74 °C with fresh wash water that is later used in the lignin washer. Then, the chilled pulp is washed with a water/methanol mixture (44 wt% methanol). The methanol washer has 10 stages and an outlet liquid to solid mass ratio of 4:1. To recover methanol, the pulp is washed with pure water. The remaining organosolv lignin is precipitated at this stage. The water washer has 20 stages and an outlet liquid to solid mass ratio of 1:5.45. Both washing filtrates are sent to methanol and lignin recovery.

##### 3.1.3 Methanol and lignin recovery

The cooking liquor is flashed to a temperature of 120 °C. The vapour stream is distilled at 3.8 bar in the rectification column RC I. This column consists of 19 theoretical stages, it has a molar reflux ratio of 0.8 and 12.6 GJ/h low pressure steam is required to achieve a methanol recovery of more than 99.8 wt% in the distillate and a furfural recovery of more than 99.4 wt% in the bottom. The vapour distillate of RC I is condensed in the reboiler of RC IV (−37.7 GJ/h), and the liquid condensate is sent back to the organosolv reactor. The liquid outlet stream from the flash tank and the washing filtrates from the methanol washer are combined and fed to RC II. By lowering the methanol content of the solution, the organosolv lignin is precipitated. The column RC II is designed using following specifications: The water to methanol mass ratio in the bottom is about 5.5:1 and the furfural recovery in the bottom is more than 98 wt%. Column RC II consists of 14 theoretical stages, it has a molar reflux ratio of 0.4 and the reboiler needs to be fed with 260.0 GJ/h low pressure



steam. The vapour distillate is condensed ( $-179.0$  GJ/h) in the reboiler of RC III, and the liquid is split and sent back to the reactor and the methanol washer. The bottom product of RC II is first cooled from  $88$  °C to  $63$  °C with the solid fraction from the water washer and then cooled with cooling water to  $60$  °C. The precipitated lignin is filtered, then washed with  $60$  °C preheated wash water and dried in a spray dryer. To heat the drying gas,  $0.98$  t/h natural gas is needed. The filtrate, the washing filtrate and the bottom product from RC I are combined and fed to RC III. More than  $98.6$  wt% of methanol is recovered in the distillate, and more than  $99.3$  wt% of furfural is recovered in the bottom. The column RC III is operating at  $0.2$  bar, and it consists of  $20$  theoretical stages and has a molar reflux ratio of  $2.7$ . The liquid distillate of RC III is sent back to the methanol washer and the liquid bottom product to the furfural recovery. The washing filtrate from the water washer is distilled in the rectification columns RC IV and RC V. Both columns consist of  $10$  stages and have a molar reflux ratio of  $0.01$ . RC IV is operating at  $1$  bar, and  $5.0$  GJ/h low pressure steam is needed to achieve following specification: About  $45$  wt% of methanol and less than  $15$  wt% furfural are recovered in the distillate. The bottom product is preheated in a heat exchanger with  $66.8$  GJ/h low pressure steam and sent to RC V. This column is operating at  $0.2$  bar, and the vapour distillate from RC IV is used in the reboiler. More than  $99.3$  wt% methanol and more than  $92$  wt% furfural are recovered in the distillate. The combined liquid distillates from RC IV and RC V are sent back to the methanol washer. The bottom product of RC V is assumed to be a waste stream and should be treated before returning back to the process. However, the wastewater treatment is not simulated in this work.

### 3.1.4 Furfural recovery

The bottom product from RC III is the feed of RC VI, the so called “azeotropic column”. This column contains  $15$  stages, it has a molar reflux ratio of  $0.3$  and it is heated with  $160.0$  GJ/h low pressure steam. The bottom product is handled as a waste stream. More than  $98$  wt% furfural but less than  $12$  wt% water are recovered in the vapour distillate. The mass fraction of water in the distillate is about  $78$  wt%, the one of furfural about  $21$  wt% and the one of methanol about  $1$  wt%. The vapour distillate is first condensed in HX I and then cooled with cooling water to  $40$  °C. A decanter is separating the liquid-liquid system in a furfural rich and a water rich stream. The furfural rich stream has already a purity of  $97$  wt%. The residual water and methanol are removed in RC VII. This column contains  $12$  stages, it has a molar reflux ratio of  $4.2$  and  $2.2$  GJ/h low pressure steam is fed to the reboiler. Furfural with a quantity of  $4.27$  t/h and a purity of more than  $99.5$  wt% is obtained as the bottom product of RC VII.

The vapour distillate and the water rich stream are combined ( $86$  wt% water,  $12$  wt% furfural,  $2$  wt% methanol) and

fed to RC VIII. In this column,  $68$  % methanol is recovered in the distillate, and more than  $99.1$  wt% of furfural is recovered as a bottom product. RC VIII contains  $30$  stages and has a molar reflux ratio of  $9.2$ . The column is heated with  $20.0$  GJ/h low pressure steam. The distillate of RC VIII is sent back to the methanol washer and the bottom product to RC VI.

### 3.1.5 Enzymatic hydrolysis

The washed and to  $49$  °C preheated pulp/water suspension is mixed with enzymes ( $20$  mg enzymes per gram cellulose). The hydrolysis reaction is carried out at  $48$  °C for  $84$  h. The glucose yield is assumed to be  $90$  mol%. After the reaction, the insolubles are filtered and sent to the combustor of the boiler. The product glucose is obtained as a dilute solution.

### 3.1.6 Boiler and turbine

The water input to the boiler contains high-pressure and low-pressure steam condensates as well as fresh water. The input to the combustor is bark and losses, insoluble residues from the “enzymatic hydrolysis” and additional natural gas. The energy of combustion of bark and losses is based on a dry solid lower heating value of bark and is assumed to be  $22.5$  GJ/t ( $14.70$  t/h) [31]. The energy of combustion of the insolubles is calculated according to the literature [32]. Herein, the higher heating value of woody biomass in dependence of the lignin content is used. The energy of combustion of the insolubles is calculated as  $21.5$  GJ/t ( $17.77$  t/h). The energy of combustion of natural gas is assumed to be  $90$  % of the value of methane and is calculated as  $50$  GJ/t [33]. Boiler blowdown is  $3$  % of the total steam production. The feed water is heated to superheated steam ( $454$  °C,  $59.9$  bar) and sent to the turbogenerator. The turbine is generating  $35.2$  MW electrical power. The organosolv process uses just  $15$  MW, and the excess of  $20.2$  MW is sold to the grid. An overview of the electricity consumption is given in the supplementary material Fig. S2. High-pressure ( $273$  °C,  $13$  bar) and low-pressure steam ( $240$  °C,  $9.5$  bar) are extracted from the turbine.

### 3.1.7 Process summary and discussion

Debarked wood chips with a flow of  $166.6$  t/h ( $50$  wt% moisture) are cooked with  $151.60$  t/h methanol,  $101.30$  t/h water and  $0.99$  t/h  $\text{AlCl}_3$  at  $180$  °C for  $1$  h. Therefore,  $116.0$  GJ/h high pressure steam is needed. The washing stage requires additional  $116.0$  t/h methanol. After washing and drying,  $9.50$  t/h organosolv lignin is recovered. In the methanol recovery and lignin purification stage,  $99.5$  wt% ( $267.59$  t/h) methanol is recovered as a head product of several rectification columns. The separation of furfural from methanol requires high reflux ratios and thus high steam consumption. In total,  $344.4$  GJ/h low pressure steam is consumed in the methanol



and lignin recovery stage. Furfural is recovered with the conventional purification process except the use of a third rectification column. This column is necessary since the water rich outlet stream from the decanter is enriched in methanol. A return of this stream to the “azeotropic column” would result in no phase splitting in the decanter. Thus, methanol is partially removed (0.49 t/h) as a head product and sent back to the methanol washer. Furfural with a flow of 4.27 t/h is isolated with a purity of 99.6 wt%. The total steam consumption in the stage “furfural recovery” is calculated as 182.2 GJ/h. There are no experimental results of the enzymatic hydrolysis of the pulp in the literature. The washed pulp still contains 21 wt% Klason-lignin. However, in the literature, it is shown that there is no direct relationship in between the lignin content and the enzymatic digestibility of a pulp [34]. Thus, a glucose yield of 90 mol% as well as the hydrolysis conditions like time, temperature and enzyme loading are adapted from another literature source. Glucose as a product with a flow of 27.74 t/h is obtained as a dilute solution.

A summary of the feed and product flows of the process is given in Table 1. Since no wastewater treatment is simulated in this process, the consumption of fresh water with 578 t/h is quite high. Also,  $\text{AlCl}_3$  is not recovered and has to be fed to the process as a fresh material. In total, 99.7 wt% methanol is recycled leading to a low feed flow of just 0.84 t/h. From 98 t/h dry beech wood (83.3 t/h dry wood chips), 27.74 t/h  $\text{C}_6$ -carbohydrates (77 % yield of the theoretical), 4.27 t/h furfural (38 % yield of the theoretical) and 9.50 t/h organosolv lignin (51 wt% of the initial Klason-lignin) are isolated and sold to the markets. Besides the process residues, external natural gas is needed (1.70 t/h to boiler and 0.33 t/h to lignin dryer) as fuel. Excess electricity of 20.2 MW is sold to the grid.

### 3.2 Cost estimation

#### 3.2.1 Capital investment

The composition of the total capital investment of the simulated organosolv plant is summarised in Table 2. More detailed results including the cost of the individual equipment is shown in the supplementary material Fig. S3. As can be seen in Table 2, the major installed equipment cost factors are the stages debarking and chipping, cooking and washing and boiler and turbine. The cost of the boiler and turbine is estimated based on the total heat flow. Thus, the cost could also be split and assigned to the stages according to their steam consumption. In sum, 642.6 GJ/h steam is consumed, 116.0 GJ/h (equal to 15.0 M\$) for cooking and washing”, 344.4 GJ/h (equal to 45.0 M\$) for methanol and lignin recovery and 182.2 GJ/h (equal to 23.3 M\$) for furfural recovery. The adjusted cost would be 82.2 M\$ for cooking and washing, 61.1 M\$ for methanol and lignin recovery and

26.4 M\$ for furfural recovery. The equipment cost of the other stages would not be changed since no steam is consumed, and thus, there is no contribution of these stages to the capital investment of the boiler and turbine. This calculation example shows that the methanol and lignin recovery stage is much more cost intensive than the other two refining stages furfural recovery and enzymatic hydrolysis. The total installed equipment cost (TIC) is calculated as 236.4 M\$. Other direct costs like warehouse, site development and additional piping is calculated as 17.5 % of the inside battery limits (ISBL). The ISBL are set to consist of all stages except boiler and turbine and have a value of 141.2 M\$. The total indirect costs including proratable expenses, field expenses, home office and construction, project contingency and others are calculated as 60 % of the total direct costs. The summation of direct and indirect costs leads to the fixed capital investment (FCI) of 417.8 M\$. The cost of land is with 3 M\$ assumed to be similar to the literature and working capital is set to be 5 % of the fixed capital investment. Thus, the total capital investment of the organosolv plant is 441.7 M\$.

#### 3.2.2 Variable costs, fixed costs and product revenues

A summary of the variable costs, fixed costs and product revenues is shown in Table 1.

The price per ton dry beech wood is assumed to be the same with the literature, even though the price information is given for poplar [35]. Besides, the feed material cash flows cooling tower chemicals (0.07 M\$/a) and ash disposal (0.08 M\$/a) are considered as variable costs. Thus, the total annual variable costs are 107.2 M\$.

The fixed costs consist of 2.7 M\$/a salaries (assumed similar to the literature), 2.4 M\$/a labour burden (90 % of salaries), 4.24 M\$/a maintenance (3 % of ISBL) and 2.92 M\$/a property insurance (0.7 % of FCI) [21]. The total annual fixed costs are calculated as 12.26 M\$/a.

Since there is no market for organosolv lignin, its price is assumed to be 690 \$/t. In a previous study, Kautto et al. concluded that this selling price of lignin is required to make the organosolv process comparable with the dilute acid pretreatment [28, 38]. There is an existing market for furfural. Since the lowest price of 500 \$/t in 2002, it is steadily increasing [40]. Prices in 2007 of 1150 \$/t and in 2014 of 1850 \$/t are reported [41, 42]. Global annual production of furfural (2014) is about 300–700 kt/a [6]. In this work, the designed organosolv plant would produce 36 kt furfural per year. Even just one plant would have an effect on the furfural price. Thus, it is calculated with 1200 \$/t furfural. The total revenues of the byproducts lignin, furfural and electricity are 107.50 M\$/a and together with the dilute glucose stream 184.5 M\$/a.



**Table 1** Summary of the material flows and their corresponding annual variable cost and product revenues

	Flow (t/h)	Price (\$/t)	Price source	Variable cost (M\$/a)	Product revenues (M\$/a)
Feedstock (dry matter)	98	98	[35]	70.31	
Cellulase	0.55	5270	[28]	24.47	
AlCl <sub>3</sub>	0.99	540	[36]	4.52	
Natural gas	2.03	205	[37]	3.51	
MeOH	0.84	450	[36]	3.19	
Water	577.91	0.22	[38]	1.07	
Ash disposal	0.25	36	[38]	0.08	
Cooling tower chemicals	0.002	4040	[38]	0.07	
Electricity	20.2 MW	52.2 \$/MWh	[39]		8.90
Furfural	4.27	1200	Assumption based on [35, 36]		43.25
Organosolv lignin	9.50	690	Assumption based on [28, 38]		55.33
Glucose	27.73	329	MSSP		77.01
				107.22	184.49

### 3.2.3 Minimum sugar selling price MSSP

A detailed calculation of the MSSP is presented in the supplementary material Table S4. The minimum sugar selling price is calculated as 329 \$/t. The contribution of costs and revenues is shown in Fig. 2. The major cost factors are feedstock, investment-related costs including capital depreciation and average return on investment as well as the organosolv lignin and furfural revenues. The costs of the external fuel natural gas is kept low since there are many process residues burned in the combustor of the boiler. However, the high heating demand of the designed organosolv plant is noticeable by the investment costs of the boiler. The amount of the boiler and turbine of the total installed equipment costs is 35 % (Table 2).

In the literature, the MSSP of the dilute acid pretreatment of corn stover was calculated as about 250 \$/t [38]. Caused by

higher investment and feedstock costs, this value is not achieved in this work. Also, the yield of the organosolv lignin is too low, even though the lignin revenue is one of the major cost factors. In this AlCl<sub>3</sub> catalysed process, the yield of organosolv lignin is about 51 wt% of the initial Klason-lignin. A yield of 73 wt% would result in a MSSP of about 250 \$/t. Herein, it is considered that more natural gas would be required for the process. The lignin drying operation would need a higher demand of natural gas. Also, less Klason-lignin would be available as a burning material for the combustor. If a Brønsted acid is used as the catalyst, an organosolv lignin yield of 73 wt% is achievable without remarkable degradation of the cellulose [43].

The MSSP of glucose in the organosolv project “lignocellulose biorefinery” is calculated as about 270 \$/t [19]. This value is lower than the one presented in this work. Besides the higher yield of lignin (65 wt% of the initial Klason-lignin), two main facts are responsible for the low MSSP in the literature. Since no boiler and turbine and no purification stage of the byproduct xylose are simulated, the estimated capital investment is kept low. The other fact is the low steam consumption in the lignocellulose biorefinery project. The plant with a feed flow of 50 t/h dry wood chips consumes about 105 GJ/h steam. The plant of the AlCl<sub>3</sub> catalysed organosolv process with a feed flow of 83.3 t/h dry wood chips consumes about 643 GJ/h steam. This is mainly caused by the very energy intensive separation of the three components methanol, water and furfural.

### 3.2.4 Sensitivity analysis of the MSSP

The effect of the main cost factors feedstock price, investment related costs, lignin price and furfural yield on the MSSP are discussed in this section. The MSSP is also strongly dependent on the lignin yield. However, since the low Brønsted

**Table 2** Distribution of the total capital investment (TCI) of the designed organosolv plant

Installed equipment cost (M\$)	Total capital investment (TCI) (M\$)
<i>Inside battery limits (ISBL)</i>	<i>Other direct costs</i>
Debarking and chipping 41.7	17.5 % of ISBL 24.7
Cooking and washing 67.2	Total direct costs TDC 261.1
MeOH and lignin recovery 16.1	<i>Total indirect costs</i>
Furfural recovery 3.1	60 % of TDC 156.7
Enzymatic hydrolysis 13.1	Fixed capital investment 417.8
<i>Outside battery limits (OSBL)</i>	
Storages 5.0	Land 3.0
Utilities 6.9	
Boiler and turbine 83.3	Working capital 21.8
Total installed equipment cost (TIC) 236.4	Total capital investment (TCI) 441.6



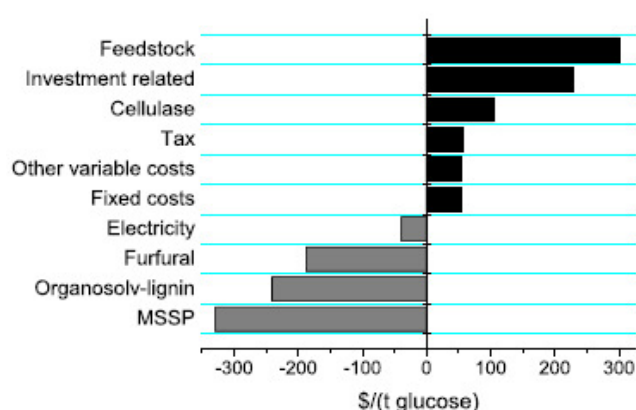


Fig. 2 Contributions to the MSSP. Costs are shown in *black* and revenues in *grey* colour

acidity of  $\text{AlCl}_3$  (the pH of a 0.005-M aqueous  $\text{AlCl}_3$  solution at room temperature is 3.9) an increase of the lignin yield would require more severe reaction conditions (higher temperature, higher residence time, higher catalyst concentration) [44, 45]. This would result in a decrease of the furfural yield. Thus, the lignin yield is not discussed as a parameter in the sensitivity analysis.

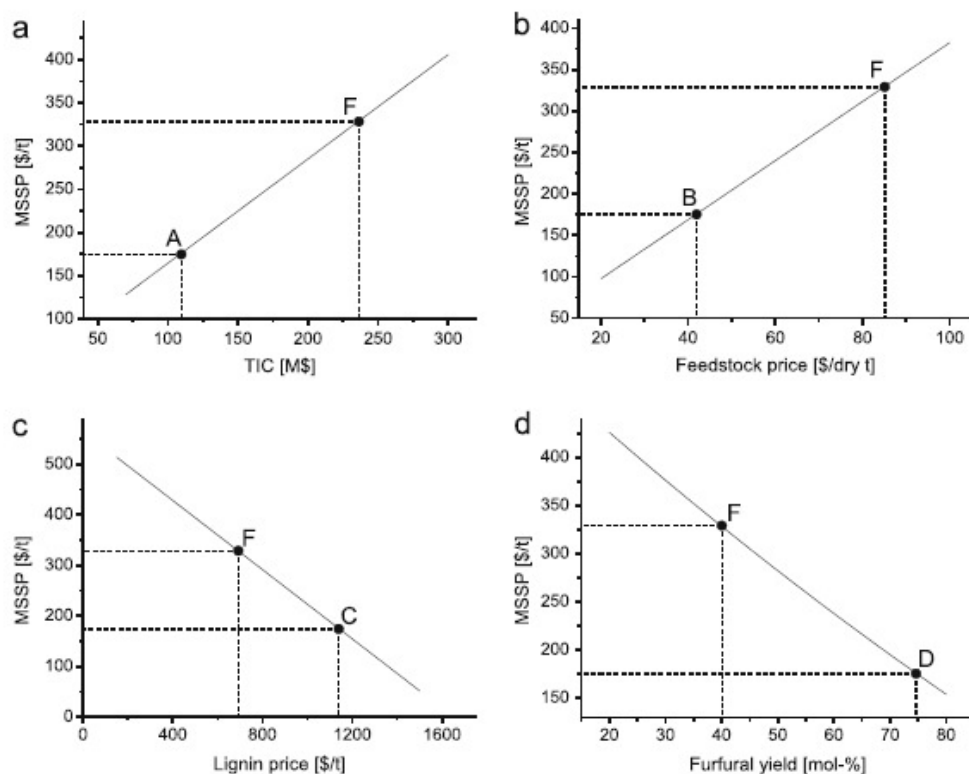
The influence of the main cost factors on the MSSP is shown in Fig. 3. In each graph, the point F describes the MSSP under the base case conditions. The points A–D describe the required values of the cost factors to achieve a MSSP of 175 \$/t. Bioethanol is currently (2007) produced via fermentation at a sugar price of 175 \$/t–250 \$/t [17]. To make a biorefinery,

like the one designed in this work, more attractive for investors, the MSSP should be below the lower limit of 175 \$/t. In Fig. 3a, the MSSP dependency on the TIC is shown. Capital investment could be saved while integrating the boiler and turbine in an existing plant. The TIC without a designed boiler and turbine would be about 150 M\$ and the resulting MSSP 225 \$/t. To achieve the aim of 175 \$/t, the TIC should be 109 M\$. This aim alone by saving capital costs will be difficult to achieve. Just the capital investment of the debarking and chipping and the cooking and washing stages is estimated as 109 M\$ TIC.

The price of the feedstock beech wood is set to 85 \$ per dry ton in this work. Phillips et al. designed a gasification plant of softwood using a feedstock target price of about 40 \$ per dry ton [46]. This target price would also be the aim in this work to achieve a MSSP of 175 \$/t (Fig. 3b). In practice, it is an unreachable goal. The cost just for delivering is estimated as about 17 \$/t with a collection radius of below 60 km [47, 48]. The organosolv pretreatment is suitable for a wide range of feedstocks. For example, if corn stover with a price of 60 \$ per dry ton would be used in the organosolv plant designed in this work, the MSSP would drop down to 240 \$/t. However, if non-woody biomass is used as a feedstock, then low cost plants like dilute acid or hot liquid water pretreatment are preferred.

The dependency of the MSSP on the lignin price is shown in Fig. 3c. Since now, there is no market for lignin, there is also no market price available. However, there is a wide range

Fig. 3 Dependency of the MSSP on the main cost contributors a total installed equipment cost, b feedstock price, c lignin price and d furfural yield. The points A–D describe the required values of the cost contributors that the MSSP reaches the target value of 175 \$/t. The point F describes the base case conditions





of applications and thus a wide range of price assumptions presented in the literature. As a low value-added product, lignin can be used as a fuel comparable with coal. Taking the heating value of lignin of about 25 GJ/t into account, the selling price should be in the range of 50 \$/t [28]. Lignin can also be used as a raw material for the production of aromatics like BTX or phenols. The conversion of lignin to monomeric compounds requires severe reaction conditions, the product is a mixture of many compounds and the yield of monomers is low. To make this process economic feasible, the price of lignin should be below 200 \$/t [17]. A third and comprising application is the use as a macromolecule without breaking the general structure. One of them is the substitution of phenol in phenol-formaldehyde resins. Since the low reactivity of lignin, some chemical modifications are required before resinification [49]. Thus, the price of lignin should be lower than the price of phenol (~1500 \$/t) and can be assumed to about 1100–1200 \$/t [17]. Furthermore, lignin can be used as a precursor of carbon fibres and a lignin price of between 1100 and 1500 \$/t is suggested in the literature [50]. As can be seen in Fig. 3b, the MSSP of the designed organosolv plant is strongly dependent on the utilisation of lignin and its corresponding price. The use as a fuel or as a feedstock for the production of aromatics would lead to a MSSP higher than 500 \$/t. The target MSSP of 175 \$/t requires a lignin selling price of more than 1150 \$/t. This can be achieved if lignin is used as a phenol substitute in resins or as a precursor of carbon fibres.

In Fig. 3d, the dependency of the MSSP on the yield of furfural is shown. The graph shows a non-linear correlation. The process for each yield of furfural is designed according to the specifications in section 3.1. More furfural in the rectification columns requires a higher heating demand for the separation and thus more external fuel natural gas leading also to a higher capital investment of the boiler and turbine stage. However, the non-linearity of the graph in Fig. 1d is not clear, since the more cost for the lignin purification is just a very small portion of the cost of the whole process. A furfural yield of 75 mol% is required to achieve the target MSSP of 175 \$/t. The yield in the designed plant is taken from the literature and is 40 mol%, but there is place for improvements [25]. The furfural yield during a Lewis acid catalysed pulping process can be increased by high temperatures and short reaction times [45]. This could be achieved by direct steaming of the biomass ensuring a short heating rate. Also, the replacement of  $\text{AlCl}_3$  with other catalysts could improve the furfural yield. Lewis acidic compounds like iron(III) and chromium(III) salts show the ability to catalyse the conversion of  $\text{C}_5$ -carbohydrates and give high furfural yields [51, 52].

### 3.3 Comparison of a Lewis acid with a Brønsted acid catalysed organosolv process

During the  $\text{AlCl}_3$  catalysed pulping, the  $\text{C}_5$ -carbohydrates are already converted mainly to furfural in the cooking stage. The Brønsted catalysed process pursues a different aim. The  $\text{C}_5$ -fraction is together with the dilute glucose solution fermented to e.g. ethanol. The value products in solution after the cooking stage are non volatile  $\text{C}_5$ -carbohydrates. Thus, the solvent recovery compared to the  $\text{AlCl}_3$  catalysed process consumes much less steam. Depending on the operation conditions and the feedstock, the C-yield of the  $\text{C}_5$ -carbohydrates in solution is typically in the range of 50–70 % [43, 53, 54]. Prior to the fermentation, the oligopentoses need to be hydrolyzed to monomers. Since acids, phenols and furans inhibit the fermentation process, they need to be removed. Both processes require additional capital investment and steam. The maximum achievable C-yield in the conversion of  $\text{C}_5$ -carbohydrates to ethanol is given as 66.7 % [55]. In practice, the C-yield is limited to about 60 % [56]. This results in an overall C-yield starting from  $\text{C}_5$ -carbohydrates in the solid form to ethanol of about 30–40 %. In the  $\text{AlCl}_3$  catalysed process, the C-yield of the value product furfural is 40 %, and there is still place for improvements. Besides the different strategies in the conversion of  $\text{C}_5$ -carbohydrates, the yield of organosolv lignin in the Brønsted acid catalysed process is higher.

## 4 Conclusion

The MSSP of the designed organosolv process using  $\text{AlCl}_3$  as the catalyst is calculated as 329 \$/t. It is strongly dependent on the yield of furfural as well as the applications of the produced lignin and the corresponding selling prices. Two facts are mainly responsible for that high MSSP compared to a Brønsted acid catalysed organosolv process. The recovery of the solvent has an extremely high steam demand, and the yield of lignin is low. This makes the use of  $\text{AlCl}_3$  as the catalyst during organosolv pulping not very attractive. Both disadvantages would not be present if  $\text{AlCl}_3$  would be used in a dilute acid pretreatment. However, this kind of process needs to be more investigated, especially regarding cellulose yield, cellulose digestibility and yield of furfural.

## References

1. IEA. IEA bioenergy Task 42 on biorefineries (2007) Co-production of fuels, chemicals, power and materials from biomass. In: Minutes of the third Task meeting, Copenhagen, Denmark, 25–26
2. Bozell JJ, Petersen GR (2010) Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the



- US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem* 12: 539–554
3. Brownlee HJ, Miner CS (1923) Process of manufacturing furfural. UK Patent 203691-A
4. Nimlos MR, Qian X, Davis M, Himmel ME, Johnson DK (2006) Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling. *J Phys Chem A* 110:11824–11838
5. Zeitsch KJ (2000) The chemistry and technology of furfural and its many byproducts, 1st edn. Elsevier, Amsterdam, pp 43–61
6. Cai CM, Zhang T, Kumar R, Wyman CE (2014) Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *J Chem Technol Biotechnol* 89:2–10
7. Alonso-Fagundes N, Granados ML, Mariscal R, Ojeda M (2012) Selective conversion of furfural to maleic anhydride and furan with VO(x)/Al(2)O(3) catalysts. *ChemSusChem* 5:1984–1990
8. Lecomte J, Finiels A, Geneste P, Moreau C (1998) Selective hydroxymethylation of furfuryl alcohol with aqueous formaldehyde in the presence of dealuminated mordenites. *Appl Catal A* 168:235–241
9. Hayes DJ, Fitzpatrick S, Hayes MHB, Ross JRH (2006) The biofine process—production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks. In: Kamm B, Gruber PR, Kamm M (eds) Biorefineries-industrial processes and products. Status quo and future directions, 1st edn. Wiley, Weinheim, pp 139–164
10. Van-Putten RJ, Van der Waal JC, De Jong E, Rasrendra CB, Heeres HJ, De Vries JG (2013) Hydroxymethylfurfural a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem Rev* 113:1499–1597
11. Frainier LJ, Fineberg H (1981) Preparation of furfuryl alcohol from furfural. US Patent 4302397
12. Timokhin BV, Baransky VA, Eliseeva GD (1999) Levulinic acid in organic synthesis. *Russ Chem Rev* 68:73–84
13. Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee YY, Holtzapple M, Ladisch M (2005) Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 96:673–686
14. Zheng Y, Pan Z, Zhang R (2009) Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. *Int J Agric Biol Eng* 2:51–68
15. Tao L, Tan ECD, Aden A, Elander RT (2014) Techno-economic analysis and life-cycle assessment of lignocellulosic biomass to sugars using various pretreatment technologies. In: Sun J, Ding SY, Peterson JD (eds) Biological conversion of biomass for fuels and chemicals: exploration from natural utilization systems, 1st edn. RSC Publishing, Cambridge, pp 358–380
16. Mussatto SI, Dragone G, Guimaraes PMR, Paulo J, Silva A, Cameiro LM, Roberto IC, Vicente A, Domingues L, Teixeira JA (2010) Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnol Adv* 28:817–830
17. Van Haveren J, Scott EL, Sanders J (2008) Bulk chemicals from biomass. *Biofuels Bioprod Bioref* 2:41–57
18. Arato C, Pye EK, Gjennestad G (2005) The lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals. *Appl Biochem Biotechnol* 123:871–882
19. Laure S, Leschinsky M, Fröhling M, Schultmann F, Unkelbach G (2014) Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. *Cellul Chem Technol* 48:793–798
20. Gravitis J, Vedernikov N, Zandersons J, Kokorevics A (2001) Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes. In: Bozell JJ (ed) Chemicals and materials from renewable resources. American Chemical Society, Washington DC, pp 110–122
21. Vedernikov N, Kampars V, Puke M, Kruma I (2010) Changes in the birch wood lignocellulose composition in the pretreatment process. *Sci J Riga Tech Univ* 22:68–72
22. Schwiderski M, Kruse A, Grandl R, Dockendorf D (2014) Comparison of the influence of a Lewis acid AlCl<sub>3</sub> and a Brønsted acid HCl on the organosolv pulping of beech wood. *Green Chem* 16:1569–1578
23. Schwiderski M, Kruse A (2015) Catalytic effect of aluminium chloride on the example of the conversion of sugar model compounds. *J Mol Catal A* 402:64–70
24. Fernando EF, Vallejos EM, Area MC (2010) Lignin recovery from spent liquors from the ethanol-water fractionation of sugar cane bagasse. *Cellul Chem Technol* 44:311–318
25. Schwiderski M, Kruse A (2015) Aluminiumchlorid-katalysierter organosolv-aufschluss von buchenholz. *Chem Ing Tech* 87:922–930
26. AspenTech (2013) Aspen Plus™ V8.2. Software. Aspen Technology, Inc, Massachusetts
27. Kautto J, Realf MJ, Ragauskas AJ (2013) Design and simulation of an organosolv process for bioethanol production. *Biomass Convers Bioref* 3:199–212
28. Kautto J, Realf MJ, Ragauskas AJ, Kässi T (2014) Economic analysis of an organosolv process for bioethanol production. *Bioresources* 9:6041–6072
29. Eggeman T, Elander RT (2005) Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresour Technol* 96:2019–2025
30. Short W, Packey DJ, Holt T (1995) A manual for the economic evaluation and energy efficiency and renewable energy technologies. National Renewable Energy Laboratory technical report NREL/TP-462-5173 Colorado
31. Fogelholm C-J, Suutela J (1999) Heat and power co-generation. In: Gullichsen J, Fogelholm C-J (eds) Papermaking science and technology, chemical pulping, book 6B, 1st edn. Fapet Oy, Finland, pp 303–337
32. Demirbas A (2001) Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy Convers Manage* 42:183–188
33. Pittam DA, Pilcher G (1972) Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 8.—methane, ethane, propane, n-butane and 2-methylpropane. *J Chem Soc Faraday Trans 1*(68):2224–2229
34. Pan X, Xie D, Yu RW, Lam D, Saddler JN (2007) Pretreatment of lodgepole pine killed by mountain pine beetle using the ethanol organosolv process: fractionation and process optimization. *Ind Eng Chem Res* 46:2609–2617
35. Berguson B, Eaton J, Stanton B (2010) "Development of hybrid poplar for commercial production in the United States: the Pacific Northwest and Minnesota experience", proceedings of the sustainable feedstocks for advanced fuels, sustainable alternative fuel feedstock opportunities, challenges and roadmaps for SIX U.S. regions, chapter 17, soil and water conservation society
36. ICIS indicative chemical prices. <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z>. Accessed 02 July 2015
37. U.S. Energy Information Administration (2013) Natural gas weekly update. [http://www.eia.gov/naturalgas/weekly/archive/2014/06\\_05/index.cfm](http://www.eia.gov/naturalgas/weekly/archive/2014/06_05/index.cfm). Accessed 15 April 2015
38. Humbird D, Davis R, Tao L, Kinchin C, Hsu D, Aden A, Schoen P, Lukas J, Olthoff B, Worley M, Sexton D, Dudgeon D (2011) Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. National Renewable Energy Laboratory technical report NREL/TP-5100-47764. Colorado
39. U.S. Energy Information Administration (2013) Electricity wholesale market data. <http://www.eia.gov/electricity/wholesale/index.cfm>. Accessed 15 April 2015
40. Tin Win D (2005) Furfural - gold from garbage. *AU JT* 8:185–190
41. Watson LJ, Connors CG (2008) Furfural—a value adding opportunity for the Australian sugar industry. *Proc Aust Soc Sugar Cane Technol* 30:429–436
42. European Commission, Project of the Intake 2014 Sustainable Energy Services (2014) valorization of low concentration sugar-side stream from dissolving pulp production. <http://www>.



- exploresselect.eu/LinkClick.aspx?fileticket=mc5ZSug5cE%3D&tabid=1421&language=en-GB. Accessed 20 June 2015
43. Pan X, Gilkes N, Kadla J, Pye K, Saka S, Gregg D, Ehara K, Xie D, Lam D, Saddler J (2006) Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields. *Biotechnol Bioeng* 94:851–861
  44. Rasrendra CB, Makertihartha IGBN, Adisasmito S, Heeres HJ (2010) Green chemicals from d-glucose: systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions. *Top Catal* 53:1241–1247
  45. Schwiderski M, Kruse A, Grandl R, Dockendorf D (2014) Kinetics of the  $\text{AlCl}_3$  catalyzed xylan hydrolysis during methanosolv pulping of beech wood. *RSC Adv* 4:45118–45127
  46. Phillips S, Aden A, Jechura J, Dayton D, Eggeman T (2007) Thermochemical ethanol via indirect gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass. National Renewable Energy Laboratory technical report NREL/TP-510-41168. Colorado
  47. Gnansounou E, Dauriat A (2010) Techno-economic analysis of lignocellulosic ethanol: a review. *Bioresour Technol* 101:4980–4991
  48. Huang HJ, Ramaswamy S, Al-Dajani W, Tschimer U, Cairncross RA (2009) Effect of biomass species and plant size on cellulosic ethanol: a comparative process and economic analysis. *Biomass Bioenergy* 33:234–246
  49. Hu L, Pan H, Zhou Y, Zhang M (2011) Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review. *Bioresources* 6:3515–3525
  50. Chen MCW (2014) Commercial viability analysis of lignin based carbon fibre. Master thesis, Simon Fraser University
  51. Mao L, Zhang L, Gao N, Li A (2013) Seawater-based furfural production via corn cob hydrolysis catalyzed by  $\text{FeCl}_3$  in acetic acid steam. *Green Chem* 15:727–737
  52. Zhang L, Yu H (2013) Conversion of xylan and xylose into furfural in biorenewable deep eutectic solvent with trivalent metal chloride added. *Bioresources* 8:6014–6025
  53. Hallac BB, Sannigrahi P, Pu Y, Ray M, Murphy RJ, Ragauskas AJ (2010) Effect of ethanol organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of *buddleja davidii* stem biomass. *Ind Eng Chem Res* 49:1467–1472
  54. Brosse N, Sannigrahi P, Ragauskas A (2009) Pretreatment of *miscanthus x giganteus* using the ethanol organosolv process for ethanol production. *Ind Eng Chem Res* 48:8328–8334
  55. McMillan JD (1993) Xylose fermentation to ethanol: a review. National Renewable Energy Laboratory technical report NREL/TP-421-4944. Colorado
  56. Matsushika A, Inoue H, Kodaki T, Sawayama S (2009) Ethanol production from xylose in engineered *saccharomyces cerevisiae* strains: current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol* 84:37–53

---

## 5. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

---

In dieser Arbeit wurde der aluminiumchloridkatalysierte Organosolv-Aufschluss von Buchenholz unter folgenden Gesichtspunkten untersucht:

- Entfernung der Hemicellulose (Xylan)
- Ausbeute der Plattformchemikalie Furfural
- Entfernung des Klason-Lignins sowie Ausbeute an Organosolv-Lignin
- Cellulosehydrolyse
- Herstellkosten der Organosolv-Produkte

Zunächst wurde dazu der Einfluss von Salzsäure und Aluminiumchlorid auf das Reaktionsverhalten von Kohlenhydraten in rein wässrigen Lösungen miteinander verglichen. Hierbei war die katalytische Wirkung auf die Ketol-Endiol-Tautomerie von besonderem Interesse. Als Modellsubstanz für Kohlenhydrate kam dabei Glycolaldehyd als der einfachste Hydroxyaldehyd zum Einsatz. Die Ketol-Endiol-Tautomerie mit anschließender Aldol-Reaktion von Glycolaldehyd führt zunächst zu C<sub>4</sub>-Kohlenhydraten. Als eines der Hauptabbauprodukte der C<sub>4</sub>-Kohlenhydrate konnte die Verbindung 2-Hydroxybut-3-en-Säure isoliert werden. Weiterhin können die C<sub>4</sub>-Kohlenhydrate mit einem Molekül Glycolaldehyd zu C<sub>6</sub>-Kohlenhydraten aldolisieren. Als Kondensationsprodukte der C<sub>6</sub>-Kohlenhydrate konnten 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd HMF, 1-Furan-3-yl-2-hydroxyethanon, 2-Hydroxymethyl-3-furaldehyd und 3-Hydroxymethyl-2-furaldehyd isoliert werden. Im gesamten Temperaturbereich von 130 bis 180 °C konnten zum einen ein höherer Umsatz an Glycolaldehyd und zum anderen mehr Aldol- sowie Aldolfolgeprodukte nachgewiesen werden, wenn Aluminiumchlorid als Katalysator eingesetzt wurde. Daraus konnte schlussgefolgert werden, dass Aluminiumchlorid ein effektiver Katalysator für die Ketol-Endiol-Tautomerie ist.

Die mit den Modellsubstanzen gewonnenen Erkenntnisse über die sauren Katalysatoren wurden nun auf den Abbau der Hemicellulose während des Organosolv-Aufschlusses angewandt. Von besonderem Interesse hierbei galt die Ausbeute an Furfural. Dazu wurde folgendes vereinfachtes Reaktionsschema angenommen: Zunächst erfolgt die Hydrolyse der Hemicellulose zu Oligoxylose bzw. monomerer Xylose. Eine anschließende Tautomerisierung der Xylose zu Xylulose und dreifache Wasserabspaltung führt zu Furfural. Diese Versuche wurden in Batchreaktoren mit 10 ml Innenvolumen durchgeführt. Als Aufschlussmittel wurden Methanol/Wasser- bzw. Ethanol/Wasser-Gemische mit einem Volumenverhältnis von 1:1 verwendet. Als Biomasse wurden ausschließlich Buchenholzspäne verwendet. Bei einer Aufschlusszeit von 60 min wurde im gesamten Temperaturbereich von 150 bis 190 °C mehr Hemicellulose hydrolysiert, wenn Aluminiumchlorid im



---

Vergleich zur Salzsäure als Katalysator eingesetzt wurde. Die kinetischen Untersuchungen sowie ein Vergleich mit Literaturdaten zeigten deutlich die Effizienz des Lewis-Säure-Katalysators. Um ähnliche Abbauraten der Hemicellulose zu erzielen, müssen im Fall der Brønsted-Säure bzw. -Base etwa 10 000 Mal mehr Stoffmenge als die von Aluminiumchlorid eingesetzt werden. Aluminiumchlorid wirkte sich außerdem positiv auf die Furfuralausbeute während des Organosolv-Aufschlusses aus. Im Vergleich zur Salzsäure war im gesamten Temperaturbereich von 150 bis 190 °C die Ausbeute an Furfural 5 bis 50 Mal größer, wenn Aluminiumchlorid eingesetzt wurde. Neben der schnelleren Hydrolyse der Hemicellulose trägt die Fähigkeit der Lewis-Säure die Isomerisierung von Xylose zu Xylulose zu katalysieren entscheidend bei.

Um die maximal erreichbare Ausbeute an Furfural zu bestimmen wurden detaillierte kinetische Untersuchungen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelschritte Abbau der Xylose/Xylulose zu Nebenprodukten, Kondensation der Xylose/Xylulose zu Furfural sowie der Abbau von Furfural etwa linear mit der Katalysatorkonzentration ansteigen. Die Katalysatorkonzentration hatte jedoch keinen Einfluss auf die Selektivität von Furfural. Im Temperaturbereich von 150 bis 170 °C konnte eine maximale Furfuralausbeute von 45 % (mol/mol) erreicht werden. Durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sowie deren Temperaturabhängigkeit konnte gezeigt werden, dass selbst in einem größeren Temperaturbereich keine Erhöhung der Furfuralausbeute möglich ist. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der Abbau von Xylose/Xylulose zu unerwünschten Nebenprodukten. Bei höheren Temperaturen ist zwar die Kondensation von Xylose/Xylulose zu Furfural der schnellste Reaktionsschritt, jedoch gewinnt der Abbau von Furfural mehr an Bedeutung.

Um zu prüfen, welche Hauptnebenreaktionen während des Abbaus der Hemicellulose ablaufen, wurden Organosolv-Experimente im größeren Maßstab durchgeführt. Dazu wurde ein Autoklav mit 500 ml Innenvolumen benutzt. Durch NMR- sowie GC-MS-Messungen wurde festgestellt, dass es sich bei dem Hauptnebenprodukt um Milchsäure handelt. Neben der Isomerisierung von Xylose zu Xylulose katalysiert Aluminiumchlorid außerdem die Retro-Aldol-Reaktion. Das Zwischenprodukt Dihydroxyaceton reagiert schließlich via Isomerisierung, zweifacher Kondensation, Benzilsäureumlagerung und Hydrolyse zu Milchsäure. Die Milchsäure ist ebenfalls eine Plattformchemikalie, wurde aber in dieser Arbeit aufgrund der geringen Ausbeute und der aufwendigen Isolierung aus einem Organosolv-Hydrolysat als unerwünschtes Nebenprodukt angesehen. Aus den Experimenten des Autoklaven mit 500 ml Reaktorvolumen konnten außerdem quantitative Aussagen über die Entfernung des Klason-Lignins sowie die Cellulosehydrolyse getroffen werden. Beide sind neben der Hemicellulosehydrolyse wichtige Kriterien für die Effizienz eines Organosolv-Aufschlusses. Es konnte gezeigt werden, dass bei unterschiedlichsten

---

Reaktionsbedingungen (Temperatur, Aufschlusszeit, Aluminiumchloridkonzentration) weniger als 10 % (wt/wt) der Cellulose hydrolysiert wird. Dabei werden mehr als 90 % (wt/wt) der Hemicellulose sowie 40 bis 60 % (wt/wt) des Klason-Lignins entfernt. Die Furfuralausbeute konnte mit dem kinetischen Modell gut vorhergesagt werden und betrug in den durchgeführten Versuchen maximal 40 % (mol/mol). Neben der hohen Effizienz der Hemicellulosehydrolyse von  $\text{AlCl}_3$  sowie des in-situ-Umsatzes zu Furfural konnte jedoch auch ein Nachteil heraus gestellt werden. Im Vergleich zur Verwendung eines Brønsted sauren Katalysators wird unter ähnlichen Reaktionsbedingungen weniger Klason-Lignin entfernt und somit weniger Ausbeute an Organosolv-Lignin erzielt.

Abschließend wurden die Ergebnisse aus den Versuchen des 500 ml-Autoklaven herangezogen, um einen kontinuierlich betriebenen Organosolv-Prozess zu simulieren und die Kosten abzuschätzen. Hierbei wurde angenommen, dass die enzymatische Hydrolyse des aufgeschlossenen Holzes zu einer Glucoseausbeute von 90 % führt. Die Herstellkosten von Glucose als verdünnte Lösung wurden zu 329 \$/t bestimmt. Die einflussreichsten Größen auf den Zuckerpreis sind dabei die Ausbeute an Furfural sowie der Marktpreis von Lignin. Zum Vergleich: Fermentierbare Zucker, speziell für die Bioethanolproduktion werden großtechnisch aus Zuckerrüben, Zuckerrohr und stärkehaltigen Biomassen zu einem Preis von 175 - 250 \$/t produziert (Stand 2007, Kapiel 1). Ein großer Vorteil der Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator ist, dass bereits während des Aufschlusses das Wertprodukt Furfural gebildet wird. Somit fallen keine Kapital- sowie Energiekosten für den Umsatz der  $\text{C}_5$ -Kohlenhydrate an. Jedoch ist dies gleichermaßen auch ein Nachteil. Die Trennung des Drei-Komponenten-Systems Alkohol/Wasser/Furfural benötigt hohe Energiekosten. Außerdem fällt bei Verwendung von  $\text{AlCl}_3$  weniger Organosolv-Lignin als vermarktungsfähiges Produkt an.

Zusammenfassend können die zu Beginn der Zusammenfassung geschilderten Gesichtspunkte diskutiert werden. Der Einsatz von Aluminiumchlorid als Katalysator während des Organosolv-Aufschlusses zeigt dabei sowohl positive als auch negative Effekte. Klarer Vorteil im Vergleich zu Brønsted-Säuren ist, dass selbst geringe Mengen an Aluminiumchlorid den Abbau der Hemicellulosen effektiv katalysieren. Dabei bleibt die Cellulose nahezu quantitativ als Feststoff zurück. Da bereits während des Aufschlusses Furfural gebildet wird, sind keine zusätzlichen Kapital- sowie Energiekosten für eine Umsetzung der  $\text{C}_5$ -Kohlenhydrate notwendig. Die maximal erreichbare Furfuralausbeute von etwa 40 % (mol/mol) ist verglichen mit existierenden Produktionsanlagen für Furfural, bei denen Ausbeuten von bis zu 75 % (mol/mol) erreicht werden, eher gering. Klare Nachteile der Verwendung von Aluminiumchlorid sind die geringe Ausbeute an Organosolv-Lignin sowie der sehr hohe Kostenaufwand für die Lösungsmittelrückgewinnung.

---

Für den wirtschaftlichen Erfolg eines Organosolv-Prozesses sind die Ausbeute an Organosolv-Lignin sowie die Kosten der Lösungsmittelrückgewinnung entscheidende Faktoren. Beide Größen beeinflussen den Einsatz von Aluminiumchlorid jedoch in negativer Weise, sodass dieser Katalysator als weniger attraktiv für einen Organosolv-Prozess angesehen werden kann. Als Alternative könnte Aluminiumchlorid in einem verdünnten Säureaufschluss eingesetzt werden. Beide Nachteile würden hierbei entfallen und die Vorteile überwiegen. Die geringe Ausbeute an Furfural wäre hinnehmbar, da als weiteres Produkt ein cellulosereicher Feststoff zurückbleibt. Allerdings können die in dieser Arbeit herausgestellten Ergebnisse hinsichtlich Cellulose- sowie Furfuralausbeute nicht einfach auf einen Prozess mit reinem Wasser als Lösungsmittel übertragen werden. Sie müssen in weiteren Versuchen experimentell bestimmt werden.



---

## 6. Literatur

---

- [1] J.- D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartz, M. Volland und R. Diercks, *Chem. Ing. Tech.*, **2007**, 79, 521 - 528.
- [2] C. G. Boeriu, J. E. G. van Dam und J. P. M. Sanders, „Biomass valorisation for sustainable development“. In: „Biofuels for fuel cells: Renewable Energy from Biomass Fermentation“ (Ed.: P. Lens, P. Westermann, M. Haberbauer und A. Moreno), IWA publishing, London, **2005**.
- [3] C. Graebe und C. Liebermann, *US Patent*, 95,465, **1869**.
- [4] P. Morris, „Repe Chemistry“. In: „Encyclopedia of 20th century Technology“ (Ed.: C. A. Hempstead und W. E. Worthington, Jr.), Routledge, New York, **2004**.
- [5] S. Kumar, J. S. Upadhyaya und Y. S. Negi, *Bioresources*, **2010**, 5, 1292 - 1300.
- [6] D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu und A. Aden, National Renewable Energy Laboratory Technical Report, *NREL/TP-5100-47764*, Colorado, **2011**.
- [7] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl und D. Dockendorf, *Green Chem.*, **2014**, 16, 1569 - 1578.
- [8] B. Gawel, M. Eftekhardakhah und G. Oye, *Energy & Fuels*, **2014**, 28, 997 - 1003.
- [9] V. A. Trent, J. H. Medlin, S. L. Coleman und R. W. Stanton, „Chemical Analysis and Physical Properties of 12 Coal Samples from the Pocahontas Field, Tazewell County, Virginia and McDowell County, West Virginia“. US Government Printing Office, Washington, **1982**.
- [10] C. A. Mullen, A. A. Boateng, N. M. Goldberg, I. Lima, D. A. Laird und K. B. Hicks, *Biomass and Bioenergy*, **2010**, 34, 67 - 74.
- [11] E. Blanco, P. Delichere, J. M. M. Millet und S. Loricant, *Catalysis Today*, **2014**, 226, 185 - 191.
- [12] E. de Jong, M. A. Dam, L. Sipos und G.- J. M. Gruter, „Furandicarboxylic Acid (FDCA), A versatile building block for a very interesting class of polyesters.“ In: „Biobased Monomers, Polymers and Materials“ (Ed.: P. Smith), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, D.C., **2012**.
- [13] K. J. Zeitsch, „The Chemistry and Technology of Furfural and its many By-products.“ Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [14] O. Türk, „Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe“, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.
- [15] Q. Chen und X. Lv, *International Review of Economics and Finance*, **2015**, 39, 121 - 132.
- [16] Drittländerskohlepreis, Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle,  
<http://www.bafa.de/bafa/de/energie/steinkohle/drittländerskohlepreis/>, abgerufen am 15.09.2015.
- [17] Agrinz Technologies GmbH,  
[http://www.agrinz.com/docs/publications/Agrinz\\_Corn\\_Straw.pdf](http://www.agrinz.com/docs/publications/Agrinz_Corn_Straw.pdf), abgerufen am 15.09.2015.
- [18] IEA. IEA bioenergy Task 42 on biorefineries. Co-production of fuels, chemicals, power and materials from biomass. In: Minutes of the third Task meeting, Kopenhagen, Dänemark, **2007**, 25-26.
- [19] P. Alvira, E. Tomas-Pejo, M. Ballesteros und M. J. Negro, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 4851 - 4861.
- [20] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple und M. Ladisch, *Bioresource Technology*, **2005**, 96, 673 - 686.
- [21] Y. Zheng, Z. Pan und R. Zhang, *Int J Agric & Biol Eng*, **2009**, 2, 51 - 68.
- [22] M. P. Pandey und C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.*, **2011**, 34, 29 - 41.

- 
- [23] M. Fan, S. Deng, T. Wang und Q. Li, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2014**, 27, 221 - 226.
- [24] D. A. Baker und T. G. Rials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 130, 713 - 728.
- [25] J. H. Lora und W. G. Glasser, *Journal of Polymers and the Environment*, **2002**, 10, 39 - 48.
- [26] S. Larsson, E. Palmqvist, B. Hahn- Hägerdal, C. Tengborg, K. Stenberg, G. Zacchi und N.- O. Nilvebrandt, *Enzyme and Microbiol Technology*, **1999**, 24, 151 - 159.
- [27] X. Zhao, K. Cheng und D. Liu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2009**, 82, 815 - 827.
- [28] March 27th special report, *Oil Gas J.*, **2006**, 104.
- [29] J. van Haveren, E. L. Scott und J. Sanders, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2008**, 2, 41 - 57.
- [30] S. Arenamart und W. Trakarnpruk, *Int. J. Appl. Sci. Eng.*, **2006**, 4, 21 - 32.
- [31] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba und K. Murata, *Catal. Lett.*, **2005**, 105, 249 - 252.
- [32] M. Inaba, K. Murata, m. Saito und I. Takahara, *Green Chem.*, **2007**, 9, 638 - 646.
- [33] L. Tao, E. C. D. Tan, A. Aden, R. T. Elander, „Techno-Economic Analysis and Life-Cycle Assessment of Lignocellulosic Biomass to Sugars Using Various Pretreatment Technologies”. In: „Biological conversion of biomass for fuels and chemicals: exploration from natural utilization systems” (Ed.: J. Sun, S. Y. Ding, J. D. Peterson), RSC Publishing, Cambridge, **2014**.
- [34] S. Laure, M. Leschinsky, M. Fröhling, F. Schultmann und G. Unkelbach, *Cellulose Chem. Technol.*, **2014**, 48, 793 - 798.
- [35] S. I. Mussatto, G. Dragone, P. M. R. Guimaraes, J. Paulo, A. Silva, L. M. Carneiro, I. C. Roberto, A. Vicente, L. Domingues und J. A. Teixeira, *Biotechnology Advances*, **2010**, 28, 817 - 830.
- [36] [www.braskem.com](http://www.braskem.com), abgerufen am 15.09.2015.
- [37] C. S. Miner und H. J. Brownlee, *US Patent*, 1735084, **1922**.
- [38] P. D. Steiner und K. J. Zeitsch, *WO Patent*, 00/47569, **2000**.
- [39] P. D. Steiner und K. J. Zeitsch, *WO Patent*, 00/63488, **2000**.
- [40] G. Beilicke, „Bautechnischer Brandschutz - Brandlastberechnung“, Beilicke Brandschutzverlag, Leipzig, **2015**.
- [41] G. Cerbe, „Grundlagen der Gastechnik: Gasbeschaffung - Gasverteilung - Gasverwendung“, Hanser Verlag, München, **2008**.
- [42] N. Vedernikov, V. Kampars, M. Puke und I. Kruma, *Sci. J. Riga Technic. Univ.*, **2010**, 22, 68 - 73.
- [43] J. Kautto, M. J. Realff, A. J. Ragauskas und T. Kässi, *BioResources*, **2014**, 9, 6041 - 6072.
- [44] D. Tin Win, *AU J. T.*, **2005**, 8, 185 - 190.
- [45] Z. Yuan, T. C. Browne und X. Zhang, *US Patent*, 20110143411A1, **2009**.
- [46] C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar und C. E. Wyman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2014**, 89, 2 - 10.
- [47] H. E. Hoydonckx, W. M. van Rhijn, W. van Rhijn, D. E. de Vos und P. A. Jacobs, „Furfural and Derivatives“. In: „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Online version, **2007**.
- [48] Z. Strassberger, S. Tanase und G. Rothenberg, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 25310 - 25318.
- [49] N. Alonso- Fagundez, M. L. Grandos, R. Mariscal und M. Ojeda, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 1984 - 1990.

- 
- [50] C. L. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 3004 - 3006.
- [51] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa und K. Tomishige, *Green Chem.*, **2014**, 16, 617 - 626.
- [52] N. Merat, C. Godawa und A. Gaset, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1990**, 48, 145 - 159.
- [53] S. Swadesh, *US Patent*, 2754304, **1952**.
- [54] J. Kijenski und P. Winiarek, *Appl. Catal. A*, **2000**, 193, L1 - L4.
- [55] J. Lecomte, A. Finiels, P. Geneste und C. Moreau, *Appl. Catal. A*, **1998**, 168, 235 - 241.
- [56] H. P. Copelin und D. I. Garnett, *US Patent*, 3007941, **1959**.
- [57] C. Godawa, L. Rigal und A. Gaset, *Resources, Conservation and Recycling*, **1990**, 3, 201 - 216.
- [58] S. Fitzpatrick, *US Patent*, 5608105A, **1995**.
- [59] S. Wetzel, L. C. Duchesne und M. F. Laporte, „Bioproducts from Canada ‘s Forests”. Springer, Dordrecht, **2006**.
- [60] J. J. Bozell, L. Moens, D. C. Elliot, Y. Wang, G. G. Neuenschwander, S. W. Fitzpatrick, R. J. Bilski und J. L. Jarnefeld, *Resources, Conservation and Recycling*, **2000**, 28, 227 - 239.
- [61] P. Baum und J. Engelmann, *J. Appl. Macromolecular chemistry, Nachr. Chemie*, **2001**, 49, 368 - 373.
- [62] R. Datta und M. Henry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2006**, 81, 1119 - 1129.
- [63] J. Kautto, M. J. Realff und A. J. Ragauskas, *Biomass Conv. Bioref.*, **2013**, 3, 199 - 212.
- [64] Y. Hong, A. - S. Nizami, M. P. Batrani, B. A. Saville und H. L. MacLean, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2013**, 7, 303 - 313.
- [65] T. Tsoutsos und D. Bethanis, *Energies*, **2011**, 4, 1601 - 1623.
- [66] J. J. McPharland, H. E. Grethlein und A. O. Converse, *Sol. Energy*, **1982**, 28, 55 - 63.
- [67] A. Avci, B. C. Saha, G. J. Kennedy und M. A. Cotta, *Bioresour. Technol.*, **2013**, 142, 312 - 319.
- [68] X. B. Lu, Y. M. Zhang, J. Yang und Y. Liang, *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, 30, 938 - 944.
- [69] N. Vedernikov, *LV Patent*, 11032, **1996**.
- [70] N. Vedernikov, *LV Patent*, 11950, **1998**.
- [71] N. Vedernikov, *LV Patent*, 12131, **1998**.
- [72] K. Baum, M. Gerhardt und G. Dautzenberg, „Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid - Based Fuel Components”. In: „New and Future Developments in Catalysis - Catalytic Biomass Conversion“ (Ed.: S. L. Suib), Elsevier, Amsterdam, **2013**.
- [73] M. R. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M. E. Himmel und D. K. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 11824 - 11838.
- [74] M. J. Antal, T. Lesomboon und W. S. Mok, *Carbohydr. Res.*, **1991**, 217, 71 - 85.
- [75] J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali und R. T. Raines, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1268 - 1272.
- [76] M. Moliner, Y. Roman-Leshkov und M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, 14, 6164 - 6168.
- [77] V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, S. I. Sandler und D. G. Vlachos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 3997 - 4006.



- 
- [78] E. Nikolla, Y. Roman-Leshkov, M. Moliner und M. E. Davis, *ACS Catal.*, **2011**, *1*, 408 - 410.
- [79] B. Gyurcsik und L. Nagy, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, *203*, 81 - 149.
- [80] M. Tonkovic und H. Bilinski, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 1025 - 1030.
- [81] AspenTech, Aspen Plus<sup>TM</sup> V8.2. Software. Aspen Technology, Inc., Massachusetts, **2013**.
- [82] L. Montastruc, O. Ajao, M. Marinova, C. Baretto Do Carmo und S. Domenech, *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, **2011**, *1*, 48 - 53.



## Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....  
Martin Schwiderski



## Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....  
Martin Schwiderski

---

# Lebenslauf

**Martin Schwiderski**

Morgenstr. 35  
76137 Karlsruhe  
0177 / 3256113  
martinschwiderski85@gmail.com  
verheiratet  
Geboren am 22.06.1985 in Bad Salzungen

## **Promotion**

**Seit 03/2012**

Karlsruher Institut für Technologie (Institut für  
Katalyseforschung und –Technologie)

Schwerpunkt: Biomassekonversion  
Angestrebter Abschluss: Dr.-Ing. (2016)

## **Studium**

**10/2011 – 02/2012**

Hilfswissenschaftler am Karlsruher Institut für Technologie  
(Institut für Katalyseforschung und – Technologie) in  
Zusammenarbeit mit Ava-Biochem, MuttENZ (Schweiz)

Schwerpunkt: Industrielle Umsetzung von Laborprozessen

**04/2006 – 09/2011**

Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

Schwerpunkt: Technische Chemie  
Abschluss: Dipl.-Ing. (Note: 1,9)

**03/2011 – 09/2011**

Diplomarbeit am Karlsruher Institut für Technologie (Institut für  
Katalyseforschung und – Technologie)

Titel: Optimierung der Phenol- und Acetaldehyd-Produktion aus  
Lignin – Einfluss einer Vorbehandlung von Lignin.  
(Note: 1,0)

**10/2004 – 03/2006**

Studium der Chemie an der Friedrich- Schiller- Universität Jena

## **Wehrdienst**

**07/2003 – 03/2004**

Grundwehrdienst im Panzergrenadierbataillon 152  
Schwarzenborn

## **Schulbildung**

**09/1995 – 06/2003**

Dr. Sulzberger Gymnasium Bad Salzungen

Leistungskurse: Mathematik und Chemie  
Abschluss: Abitur (Note: 2,4)

.....  
**Martin Schwiderski**